

Fyzika pevných látek 1+2

Jiří Houška

katedra fyziky FAV ZČU

místnost UN 207

jhouška@kfy.zcu.cz

nahrazuje starší prezentaci pokrývající pouze Fyziku pevných látek 2

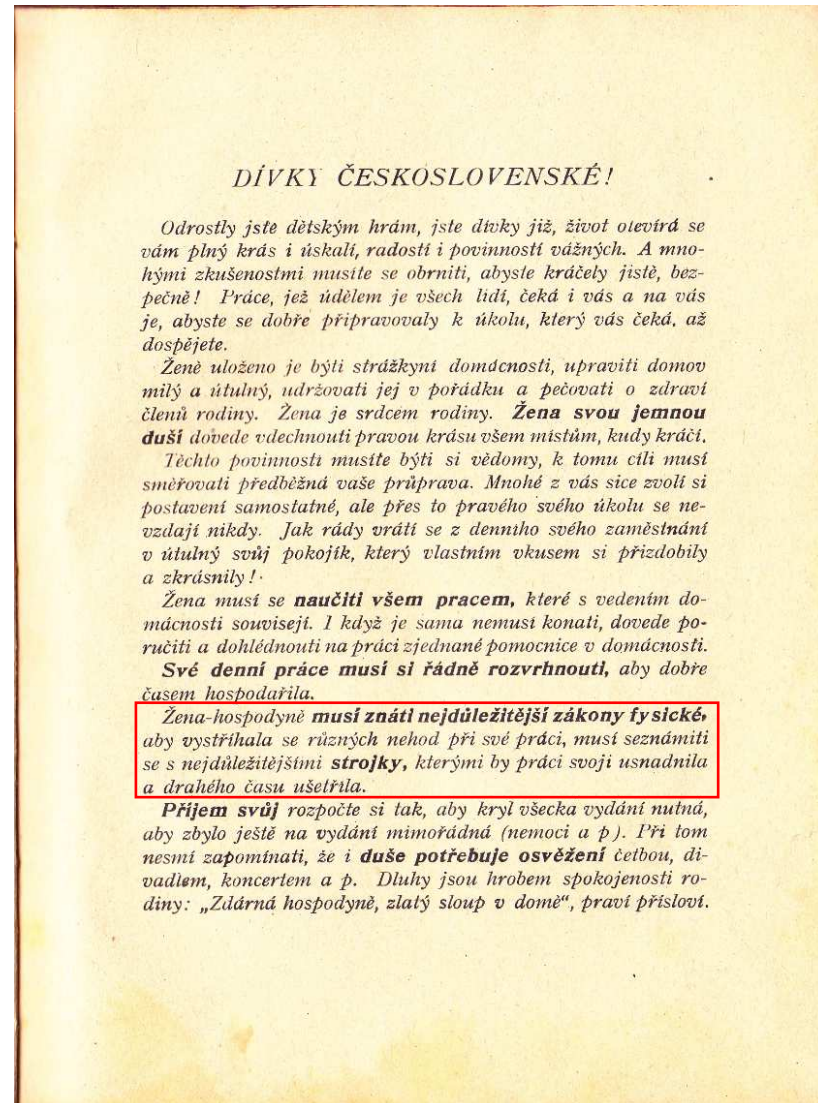
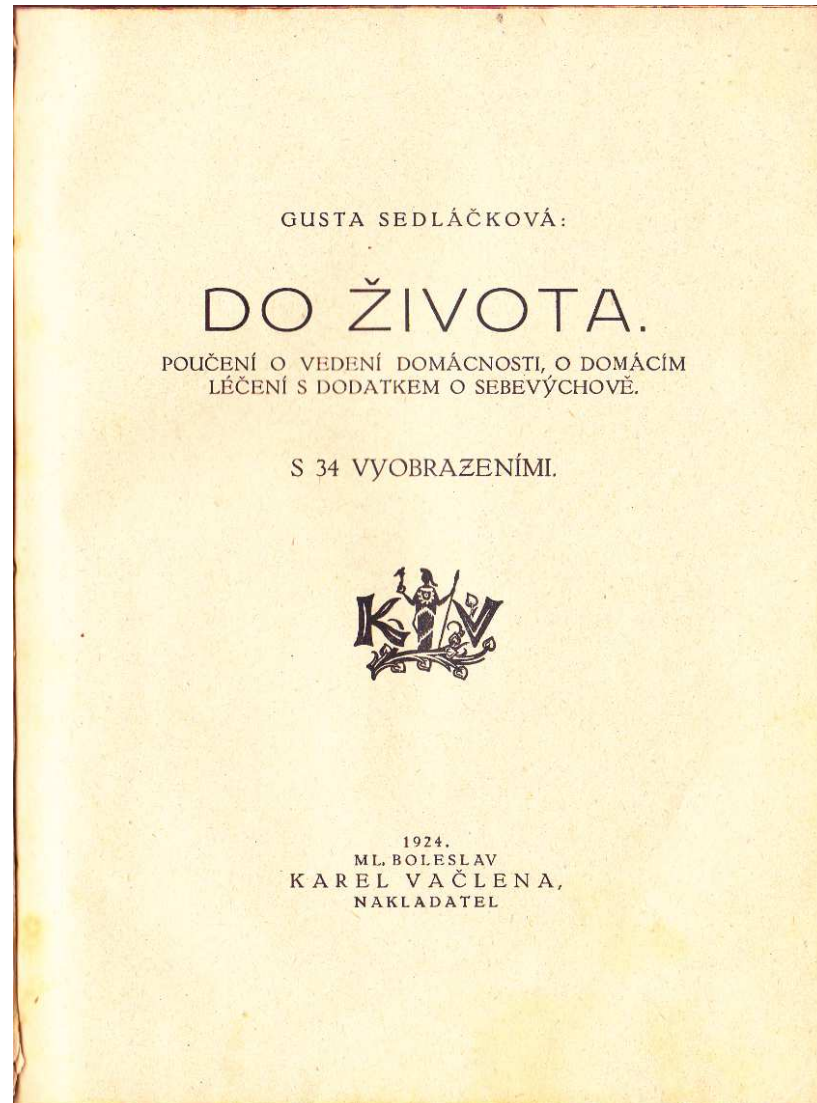
- původních 400, později 500, slidů rozšířeno na 800
- kapitoly 14 a 15 zcela nové, hodně nových slidů také v kapitolách 3,5,7,13
- poněkud sjednoceno značení veličin a konstant (například vlnočet $k \times$ Boltzmannova konstanta k_B) a jejich psaní kurzívou

verze aktualizovaná 21.12.2021

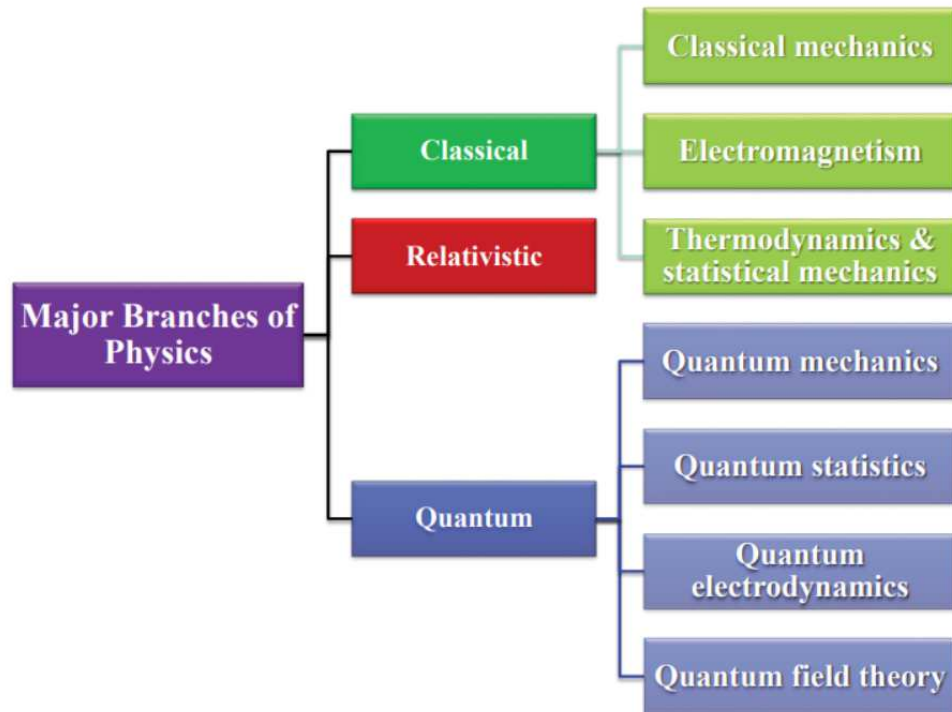
- anglická verze dostupná na stejné adrese (EN místo CZ)
také dostačuje pro zodpovězení všech zkouškových otázek

Proč fyzika

z učebnice mé prababičky (*1907)

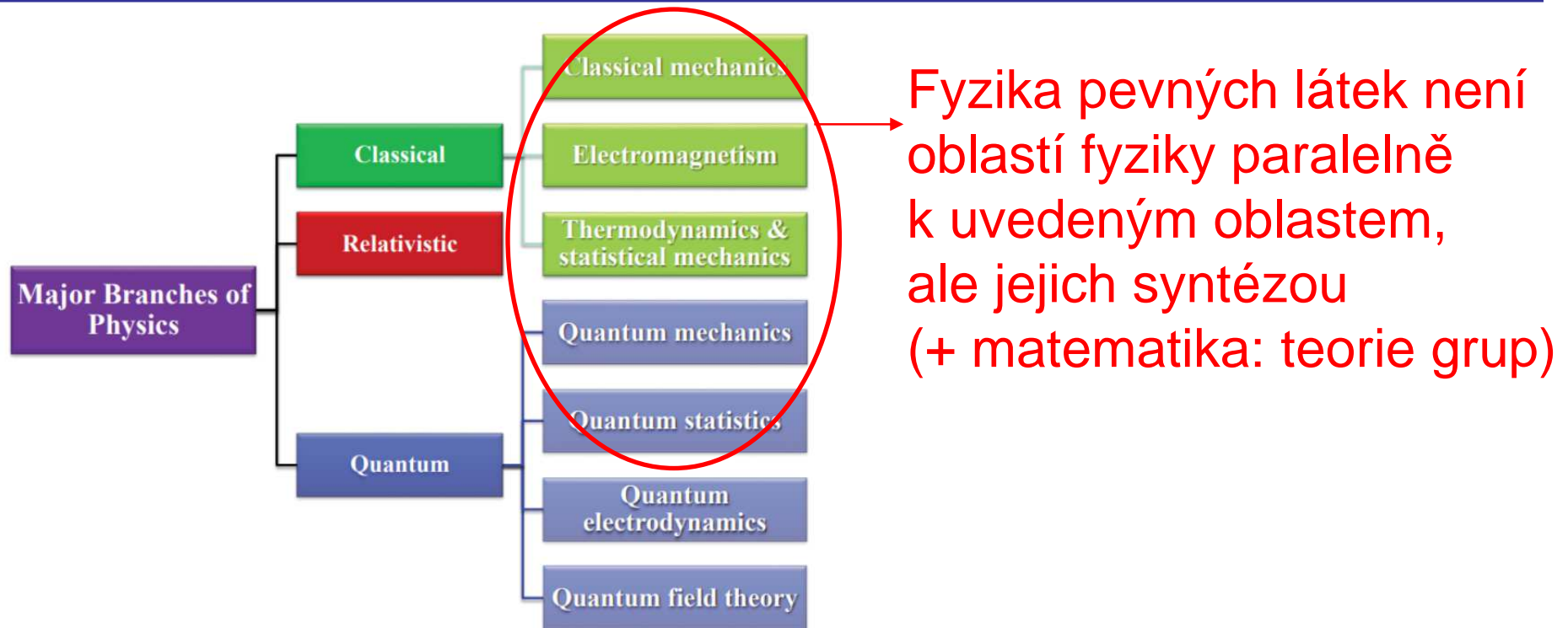


Proč fyzika pevných látek



Obrázek může vypadat různě (oddělení kosmologie od mechaniky, oddělení kmitů & vln od mechaniky, oddělení optiky od elektromagnetismu, způsob rozdělení kvantové teorie, atd.), ale fyzika pevných látek se na něm obvykle nevyskytuje

Proč fyzika pevných látek



Fyzika pevných látek (spíše fyzika kondenzované fáze) nepřináší nové fyzikální zákony nebo nové elementární částice, ale poznatky o kolektivním chování elementárních částic

Pokud bychom ji přece jen považovali za oblast fyziky, jde o tu **nejrozsáhlejší a nejužitečnější**

Vybrané pevné látky

Sklo

Křemík

Keramika

Guma

Beton

Papír

Dřevo

Plast

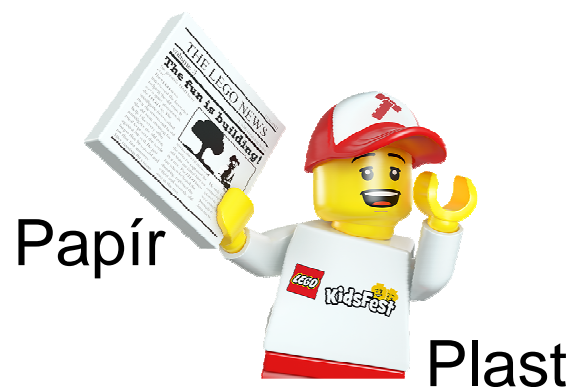
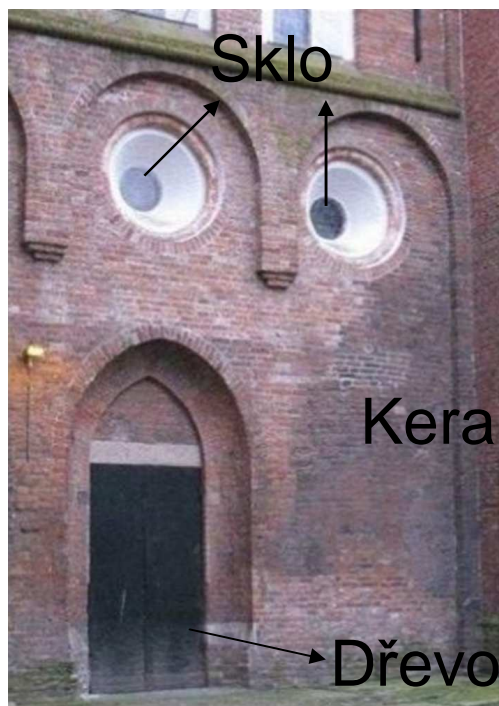
Hliník

Zlato

Textil

Ocel

Vybrané pevné látky



Seznam kapitol

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Teoretická cvičení FPL1 i FPLU

- 1) krystalové struktury železa
- 2) osy symetrie krystalů
- 3) rentgenová difrakce - strukturní faktor
- 4) prvky symetrie krychle
- 5) zjednodušený Lennard-Jonesův potenciál
- 6) teplota tání stříbra
- 7) teplotní roztažnost NaCl
- 8) Madelungova konstanta NaCl
- 9) částice v 3D potenciálové jámě
- 10) odvození B-E a F-D rozdělení
- 11) Hundova pravidla
- 12) uspořádávání elektrických a magnetických momentů
- 13) chlazení pomocí demagnetizace paramagnetika
- 14) feromagnetikum jako systém magnetických momentů

Teoretická cvičení jen FPL1

- A1) rentgenová difrakce - Laueho diagram
- A2) maticové vyjádření operací symetrie
- A3) Debyova teplota mědi
- A4) Madelungova konstanta - 1D případ
- A5) energie a tlak elektronového plynu
- A6) Hallova konstanta
- A7) supravodivý prstenec

Praktická cvičení (požadovaná účast FPL1 4x, FPLU 3x)

- P1) rentgenová difrakce
- P2) elektronová mikroskopie
- P3) měření mechanických vlastností
- P4) měření optických vlastností
- P5) tribologie

1) Úvod, krystalová struktura

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 1: uhlík

- diamant (3D, tvrdý)
- grafit (plátky)
- nanotrubky, polymery (vlákna)
- fullereny

Příklad 2: materiály založené na SiO_2

- křemen (3D, tvrdý)
- slída (plátky)
- azbest (vlákna)
- sklo

Pro rozdíly ve struktuře je důležitá přítomnost i dalších prvků (např. Al nebo K mezi rovinami slídy), ale o to teď tolik nejde: jde o to že hlavním zdrojem rozdílnosti vlastností je struktura

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 3: **cín**

- β -Sn (tetragonální): kov, běžný za pokojové teploty
- α -Sn (diamantová struktura): kovalentně vázaný, křehký

pod 13°C (nejrychleji při -48°C) probíhá autokatalytická transformace $\beta \rightarrow \alpha$ a tažný kov se mění na prášek: **cínový mor**

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 3: cín

- β -Sn (tetragonální): kov, běžný za pokojové teploty
- α -Sn (diamantová struktura): kovalentně vázaný, křehký

pod 13°C (nejrychleji při -48°C) probíhá autokatalytická transformace $\beta \rightarrow \alpha$ a tažný kov se mění na prášek: **cínový mor**

příklad důsledku:
vypaření paliva z plechovek
utěsněných cínem



jedna z příčin smrti Scotta
a jeho 4 druhů při návratu
z Jižního pólu 1912



Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 4 (na vyšší než atomární úrovni): **CaCO₃** (kalcit)

- **vápenec** (limestone) = malá zrníčka kalcitu s mnoha póry
⇒ měkčí, méně vhodný jako stavební materiál
- **mramor** (marble) = vápenec který byl vystaven vysokým teplotám a tlakům ⇒ velká zrna kalcitu prakticky bez pórů
⇒ tvrdší, vhodný stavební materiál

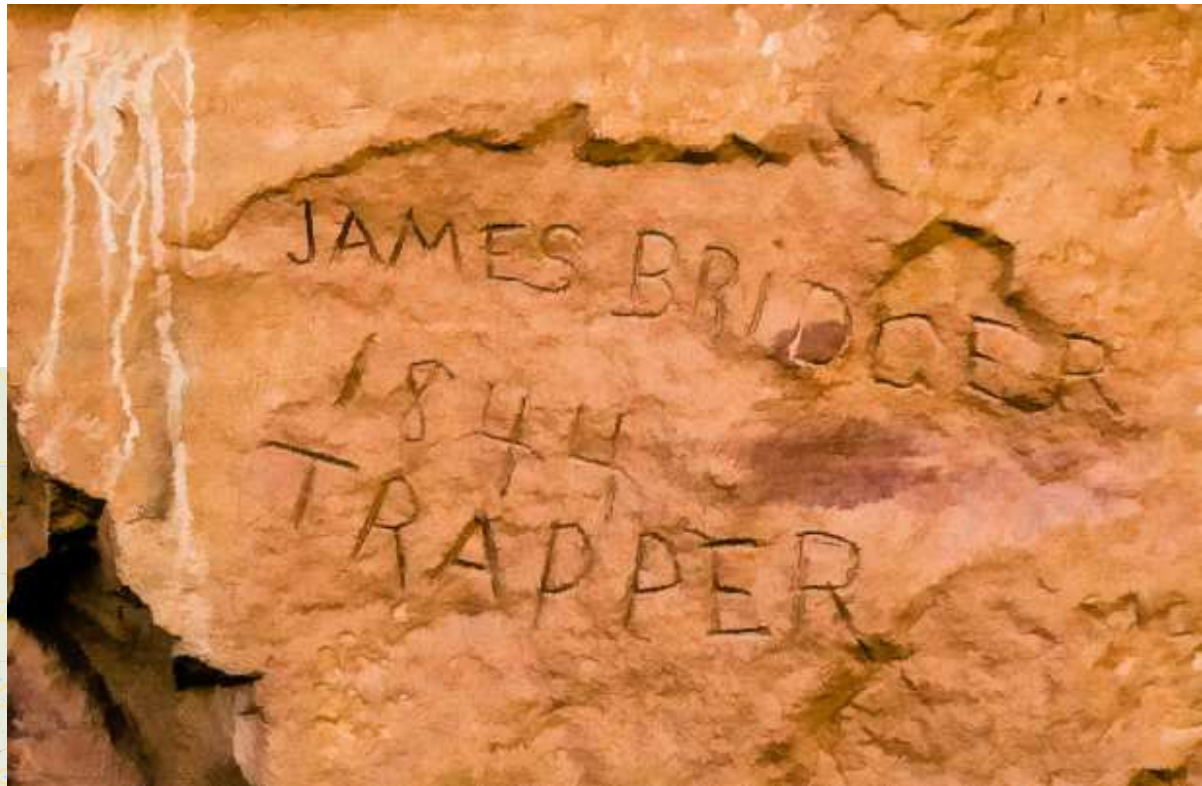
názvosloví je zamlženo existencí i dolomitového vápence a mramoru (Ca+Mg místo Ca), mohou být přítomny i další prvky (různé barvy mramoru) a aragonit jako alternativa kalcitu, ale to na principu nic nemění

Vliv struktury na vlastnosti

Příklad 4 (na vyšší než atomární úrovni): **CaCO₃** (kalcit)

- **vápenec** (limestone) = malá zrníčka kalcitu s mnoha póry
⇒ měkčí, méně vhodný jako stavební materiál

Proto tam může
vyrýt svůj podpis
každý traper



Přehled krystalových struktur

7 krystalových soustav
(kvalitativně odlišných tvarů
primitivní buňky krystalu)

1-4 typy každé buňky
(simple a base / body / face /
centered)



14 Bravaisových mřížek

Přehled krystalových struktur

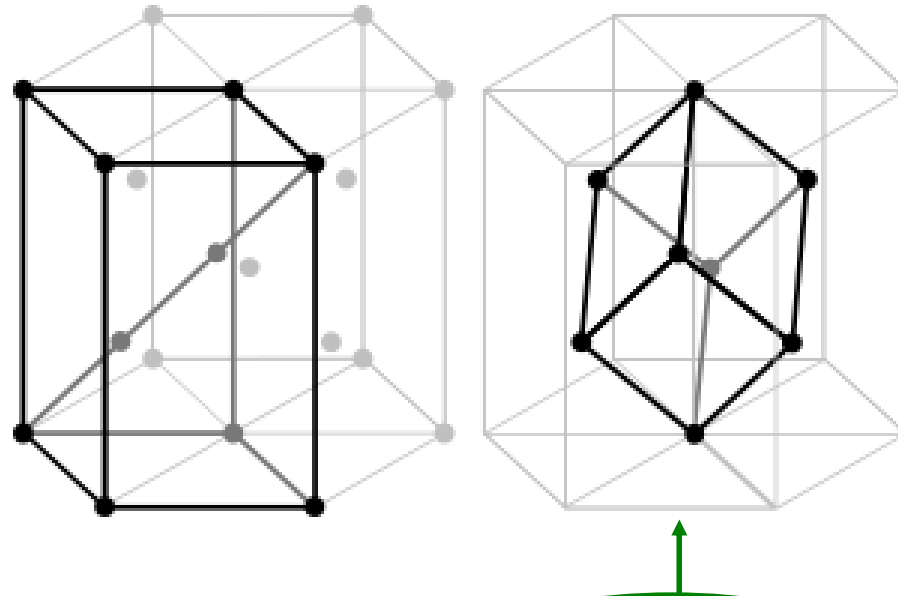
Crystal family	Crystal system (krystalová soustava)	Lattice system (krystalová mřížka)	Délky vektorů a úhly mezi nimi
cubic	cubic	cubic	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
tetragonal	tetragonal	tetragonal	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
monoclinic	monoclinic (jednoklonná)	monoclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha=\gamma=90^\circ, \beta\neq 90^\circ$
triclinic	triclinic (trojklonná)	triclinic	$a\neq b\neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$
hexagonal	trigonal (klencová) <i>trojčetná osa rotace</i>	rhombohedral <i>jde reprezentovat i rhombohedronem</i>	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
	hexagonal <i>šestičetná osa rotace</i>	hexagonal <i>jde reprezentovat jen hexagonem</i>	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$

Přehled krystalových struktur

Crystal family	Crystal system (krystalová soustava)	Lattice system (krystalová mřížka)	Bravais lattice (celkem 14)
cubic	cubic	cubic	3 (simple, body / face centered)
tetragonal	tetragonal	tetragonal	2 (simple, body centered)
orthorhombic	orthorhombic	orthorhombic	4 (simple, base / body / face centered)
monoclinic	monoclinic (jednoklonná)	monoclinic	2 (simple, base centered)
triclinic	triclinic (trojklonná)	triclinic	1
hexagonal	trigonal (klencová) <i>trojčetná osa rotace</i>	rhombohedral <i>jde reprezentovat i rhombohedronem</i> $(a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ)$	1
	hexagonal <i>šestičetná osa rotace</i>	hexagonal <i>jde reprezentovat jen hexagonem</i>	1

Přehled krystalových struktur

rhombohedral × trigonal × hexagonal

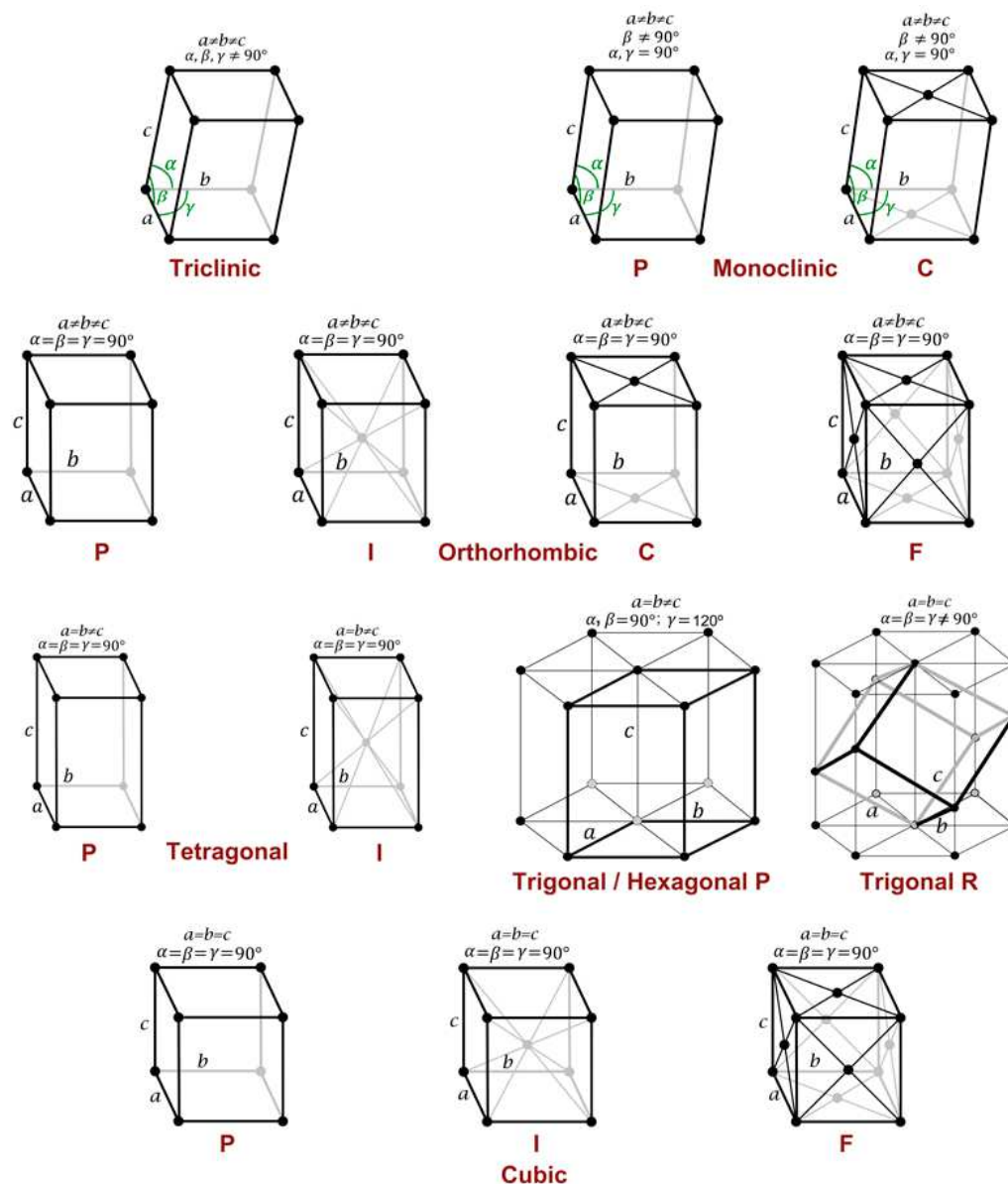


hexagonal	trigonal (klencová) <i>trojčetná osa rotace</i> materiál který je trigonal ale ne rhombohedral: např. α -quartz	rhombohedral <i>jde reprezentovat i rhombohedronem</i> ($a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$)	1
	hexagonal <i>šestičetná osa rotace</i>	hexagonal <i>jde reprezentovat jen hexagonem</i>	1

Přehled krystalových struktur

14 Bravaisových mřížek v grafické podobě

P primitive
I body centered
 (Innenzentriert)
F face centered
 (Flächenzentriert)
A/B/C centered on
 A/B/C faces only
R rhombohedral



v.t. cvičení
 příklad 1 (krystalové struktury železa)
 příklad 2 (osy symetrie krystalů)

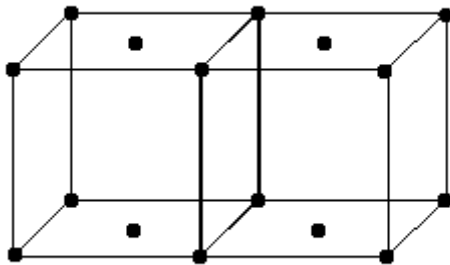
Přehled krystalových struktur



bruselské Atomium:
body centered cubic (bcc) buňka s mřížkovou konstantou 44 m

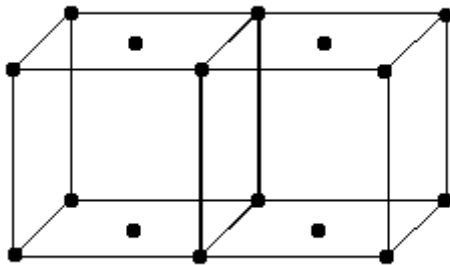
Přehled krystalových struktur

Fakt je Bravaisových mřížek jen uvedených 14?
Proč nemůže být třeba base centered cubic/tetragonal?

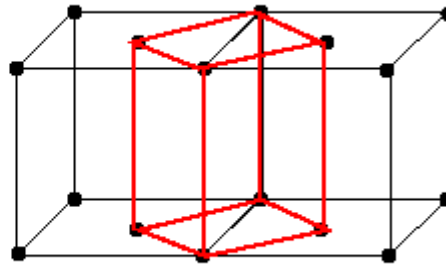
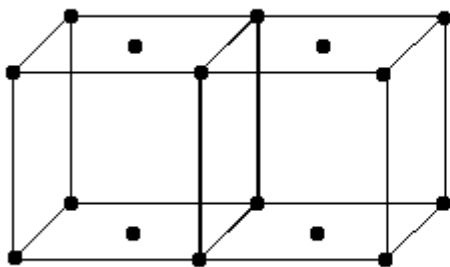


Přehled krystalových struktur

Fakt je Bravaisových mřížek jen uvedených 14?
Proč nemůže být třeba base centered cubic/tetragonal?



Protože otočením o 45° vznikne simple tetragonal



Bravais nebyl žádný blbec

Přehled krystalových struktur

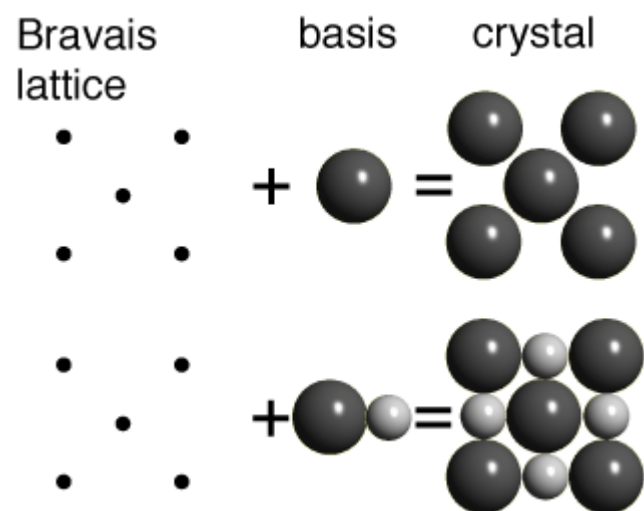
Proč je krystalových struktur více než uvedených 14 Bravaisových mřížek?

Přehled krystalových struktur

Proč je krystalových struktur více než uvedených 14 Bravaisových mřížek?

Protože Bravaisova mřížka udává jen periodicitu. S touto periodicitou se v prostoru může replikovat libovolně velká (tj. nejen jednoatomová) báze.

Krystalová struktura = mřížka + báze



Atomy v krystalu a body krystalové mříže jsou dvě zcela oddělené entity (můžeme zvolit že jeden z atomů báze se bude překrývat s bodem mříže, ale to je jen konvence)

Přehled krystalových struktur

Krystalová struktura = mřížka + báze



Útvar s jednovrstvou
bází (voják)



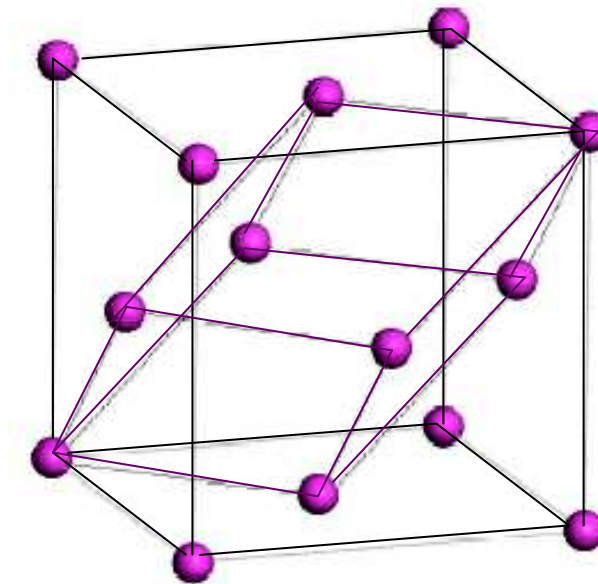
Útvar s dvouvrstvou
bází (voják + kůň)

Primitive x conventional unit cell

Primitive unit cell je nejmenší možná (jeden lattice point).
Někdy to zároveň vede na maximální symetrii
(např. u prosté kubické), ale ne vždy.

Conventional unit cell je maximálně symetrická
(\Rightarrow snáze představitelná), za cenu většího objemu
(více lattice points; \Rightarrow např. zpomalení výpočtů)

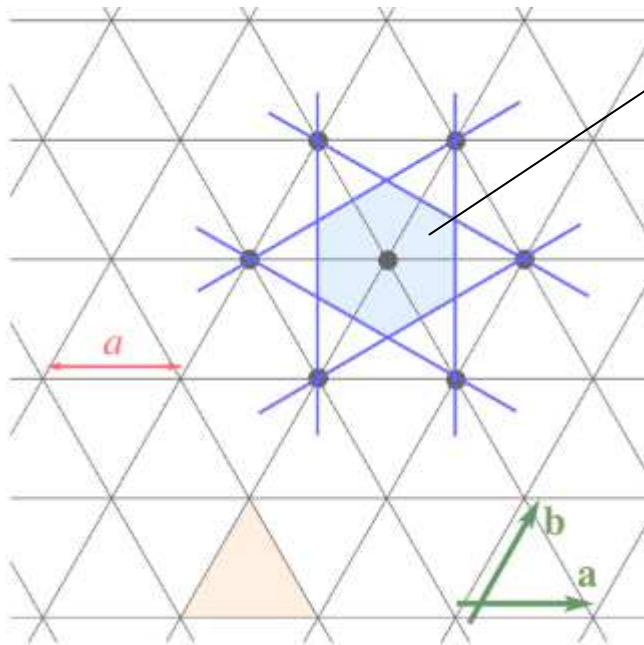
Příklad:
fcc krychli lze reprezentovat
také rhombohedronem
čtvrtinového objemu
(obrázek zde),
obdobně pro
některé hexagony
(obrázek výše)



Wigner-Seitz cell

Tvar primitivní buňky (na rozdíl od jejího objemu) není určen jednoznačně.

Jednoznačně určena je tzv. Wignerova-Seitzova buňka: taková část prostoru kolem bodu krystalové mříže, pro kterou je tento bod krystalové mříže tím nejbližším. Konstrukce pomocí kolmic na spojnice mřížových bodů ve středu spojnic.



Reciprokový prostor a XRD

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek - o to teď nejde)

Zdefinujeme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ kde n_{1-3} jsou celá čísla

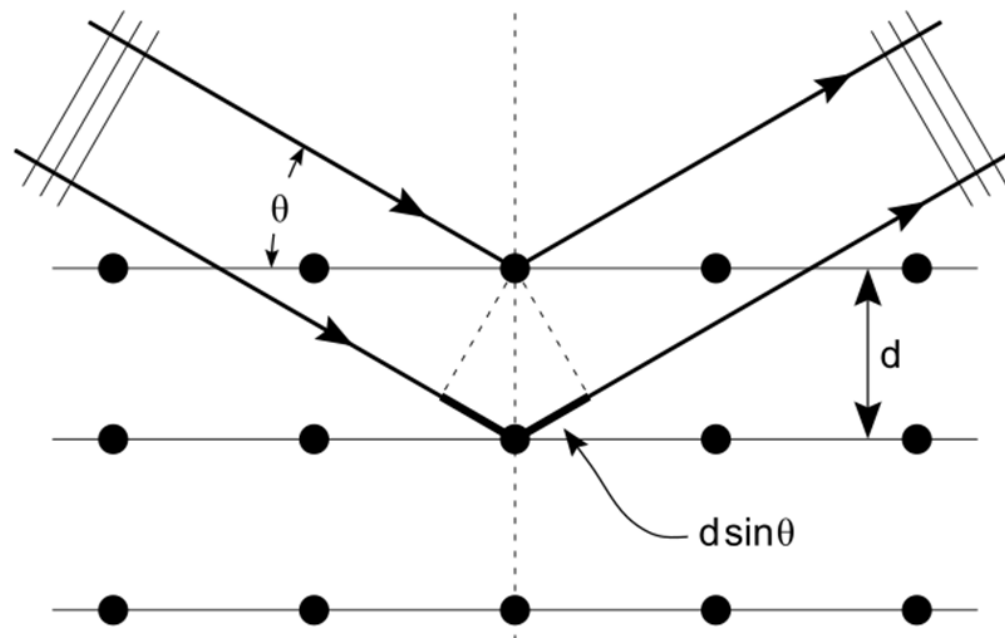
V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ kde $\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.

Zdefinujeme obecný vektor reciproké mříže $\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$

Platí $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2 + n_3 \cdot m_3) \Rightarrow e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$

Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Reciproký prostor a XRD

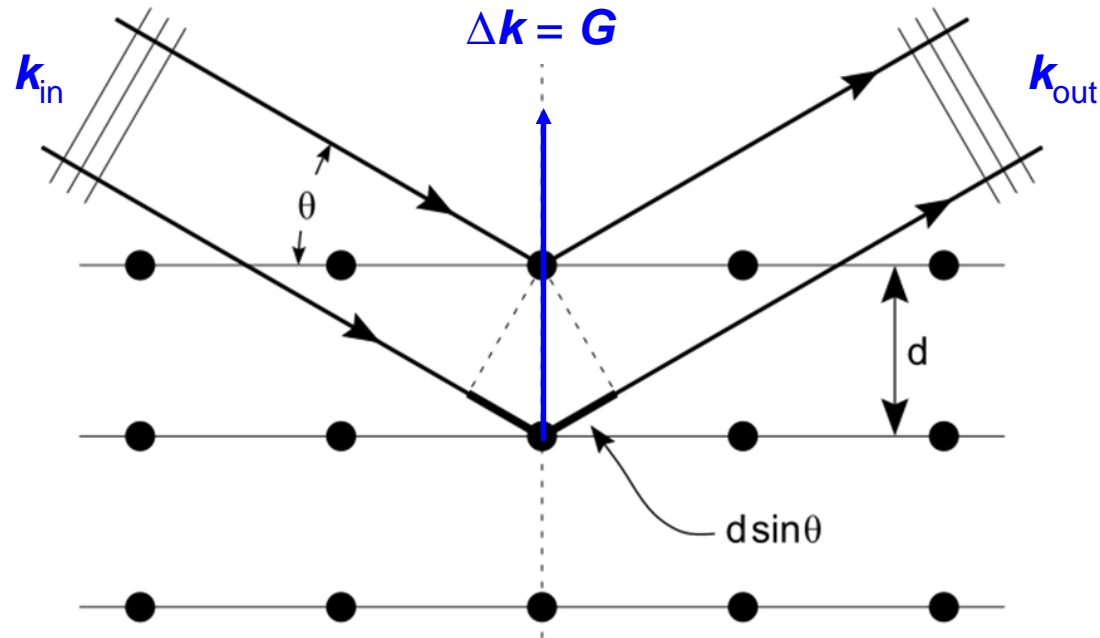


Z hlediska vlny:

konstruktivní interference pro $2.d.\sin\theta = n.\lambda$

Nobelova cena 1915 (William Bragg otec + syn)

Reciproký prostor a XRD



Z hlediska atomů které vlnu odráží ($|\mathbf{k}_{in(out)}| = 2\pi/\lambda$):

vlny $A_{in} \cos(\omega t - \mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{x})$ a $A_{out} \cos(\omega t - \mathbf{k}_{out} \cdot \mathbf{x})$ musí mít stejnou fázi (tj. $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = 2\pi n$) tam kde interagují s atomem, tj. tam kde \mathbf{x} je vektor krystalové mříže $\Rightarrow \Delta \mathbf{k}$ je vektor reciproké mříže \mathbf{G}

Reciproký prostor a XRD

Z hlediska atomů které vlnu odráží ($|\mathbf{k}_{\text{in(out)}}| = 2\pi/\lambda$):

vlny $A_{\text{in}} \cos(\omega t - \mathbf{k}_{\text{in}} \cdot \mathbf{x})$ a $A_{\text{out}} \cos(\omega t - \mathbf{k}_{\text{out}} \cdot \mathbf{x})$ musí mít stejnou fázi (tj. $\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x} = 2\pi n$) tam kde interagují s atomem, tj. tam kde \mathbf{x} je vektor krystalové mřížky $\Rightarrow \Delta \mathbf{k}$ je vektor reciproké mřížky \mathbf{G}

Zároveň platí

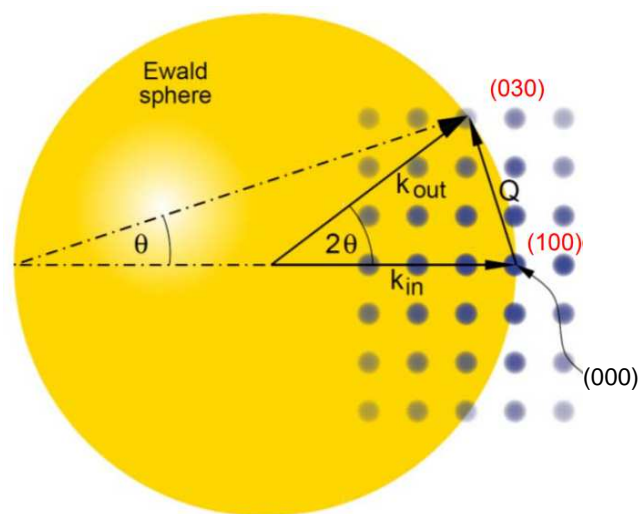
$$|\mathbf{k}_{\text{in}}| = |\mathbf{k}_{\text{out}}| = |\mathbf{k}_{\text{in}} - \Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{G}|$$

$$k_{\text{in}}^2 = (\mathbf{k}_{\text{in}} - \mathbf{G})^2$$

$$2\mathbf{k}_{\text{in(out)}} \cdot \mathbf{G} = G^2 \quad \text{kde } |\mathbf{G}| = 2\pi n/d$$



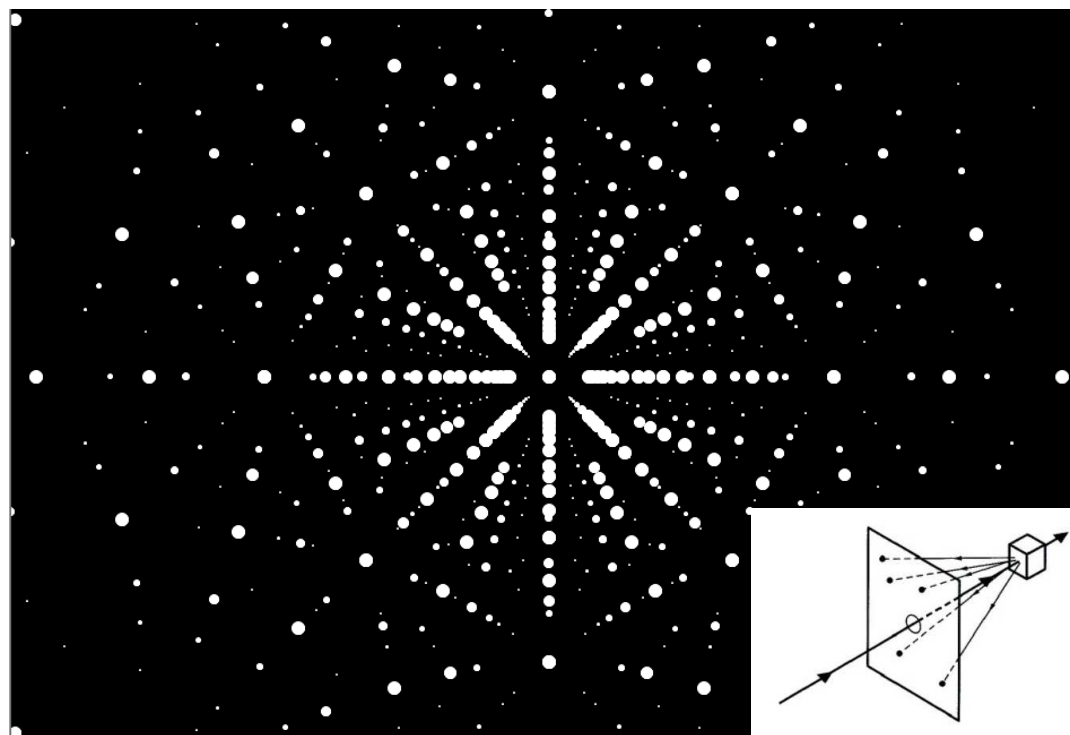
$$\text{opět } 2.d.\sin\theta = n.\lambda$$



grafickou vizualizací difrakční podmínky je tzv. Ewaldova sféra

Reciprokový prostor a XRD

Ukázka Laueho difrakčního obrazce pro NaCl
(k jeho symetrii viz Laueho třídy níže)



v.t. cvičení
příklad 3 (XRD - strukturní faktor)
příklad A1 (XRD - Laueho diagram)

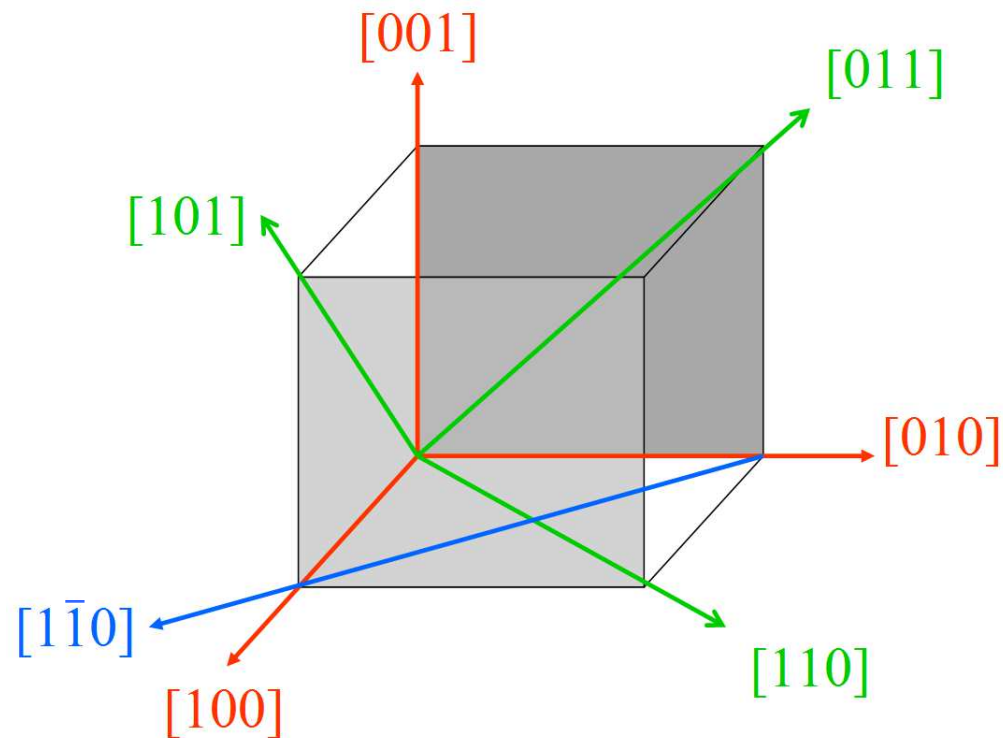
Millerovy indexy pro vektory

Vyjádření vektoru v nejmenších celočíselných násobcích (často pruh nad číslem místo mínusu) mřížkových vektorů:

$[hkl]$ pro konkrétní směr

$\langle hkl \rangle$ pro množinu všech ekvivalentních směrů

hki místo hkl ($i = -h-k$) pro hexagonal family



Millerovy indexy pro roviny

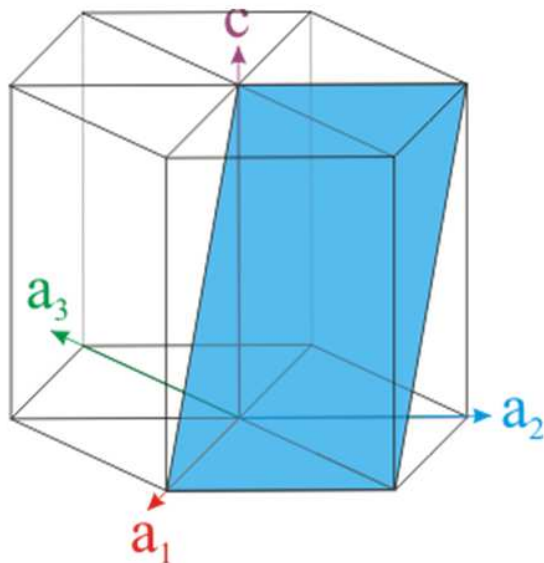
Převrácené hodnoty délek úseků vytnutých rovinou na osách:

(hkl) pro konkrétní rovinu

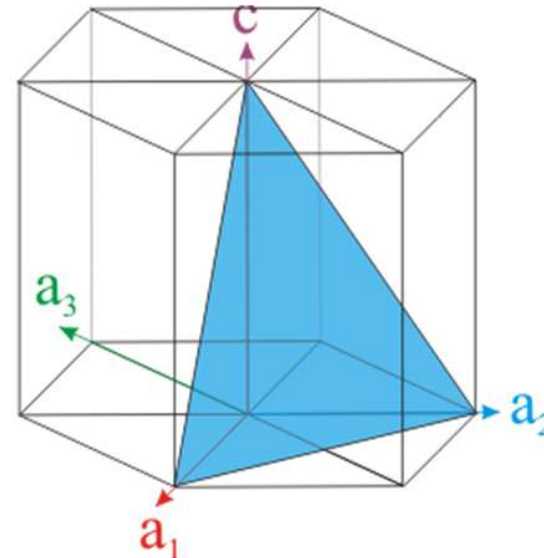
(pro kubickou mřížku je kolmá na směr $[hkl]$, obecně ne)

$\{hkl\}$ pro množinu všech ekvivalentních rovin

opět hkl místo $h\bar{k}l$ místo hkl ($i = -h-k$) pro hexagonal family



průsečíky $1 \infty -1 \ 1$
 \Rightarrow rovina $(1 \ 0 \ \bar{1} \ 1)$



průsečíky $1 \ 1 \ -\frac{1}{2} \ 1$
 \Rightarrow rovina $(1 \ 1 \ \bar{2} \ 1)$

Bodové grupy

Kolikrát víc je kvalitativně odlišných (tj. různě symetrických) krystalových struktur než Bravaisových mřížek?

Bravais lattice	Crystal structure
7 (viz crystal systems)	32 bodových grup
14 (viz Bravais lattices)	230 prostorových grup

Bodové grupy

první možné značení: Schoenflies

nejprve ty nejvíce kvalitativně odlišné (11 grup lišících se rotačními osami)

C_n : pouze jedna rotační osa n -tého řádu (C_1, C_2, C_3, C_4, C_6)

D_n : rotační osa n -tého řádu + n kolmých os 2. řádu (D_2, D_3, D_4, D_6)

O : grupa oktaedru nebo krychle (3 osy 4. řádu, 4 osy 3. řádu a 6 os 2. řádu)

T : grupa tetraedru (4 osy 3. řádu a 3 osy 2. řádu)

nyní k nim přidáme střed a roviny symetrie (dalších 21 grup)

C_{ni} : C_n + inverze ($C_{1i} = C_i, C_{3i}, C_{4i} = S_4, [C_{6i} = C_{3h}$ je jinde])

C_{nh} : C_n + rovina symetrie kolmá na rotační osu ($C_{1h} = C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$)

C_{nv} : C_n + n rovin symetrie procházejících rotační osou ($C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$)

D_{nh} : D_n + rovina symetrie kolmá na rotační osu n -tého řádu ($D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$)

D_{nd} : D_n + n rovin symetrie procházejících rotační osou n -tého řádu (D_{2d}, D_{3d})

O_h : grupa oktaedru + inverze

T_h : grupa tetraedru + inverze

T_d : grupa tetraedru + diagonální roviny symetrie

někdy se z dvojice ekvivalentních grup preferuje jiná, např.,

S_6 (rotace o 60° povinně doprovázená zrcadlením v kolmé rovině symetrie) místo

C_{3i} (rotace o 120° a/nebo inverze - na rozdíl od S_6 lze jen jedno z toho)

Bodové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

nejprve ty nejvíce kvalitativně odlišné (11 grup lišících se rotačními osami)

C_1, C_2, C_3, C_4, C_6	→	1, 2, 3, 4, 6
D_2, D_3, D_4, D_6	→	222, 32, 422, 622
O	→	432
T	→	23

nyní k nim přidáme střed a roviny symetrie (dalších 21 grup)

$C_i, C_{3i}, C_{4i}, [C_{6i}]$	→	$\bar{1}, \bar{3}, \bar{4}, [\bar{6}]$ je jinde]
$C_{1h} = C_s, C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}$	→	m, 2/m, 3/m = $\bar{6}$, 4/m, 6/m
$C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v}$	→	mm2, 3m, 4mm, 6mm
$D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h}$	→	mmm, $\bar{6}m2$, 4/mmm, 6/mmm
D_{2d}, D_{3d}	→	$\bar{4}2m, \bar{3}m$
O_h	→	$m\bar{3}m$
T_h	→	$m\bar{3}$
T_d	→	$\bar{4}3m$

m = mirror = rovina symetrie, m za lomítkem = rovina symetrie kolmá na osu před lomítkem, pruh nad číslem = rovina symetrie procházející osou

Bodové grupy

souvislost s krystalovými soustavami

	Schoenflies	Hermann - Mauguin
triclinic	C_1, C_i	$1, \bar{1}$
monoclinic	C_2, C_s, C_{2h}	$2, m, 2/m$
orthorhombic	D_2, C_{2v}, D_{2h}	$222, mm2, mmm$
tetragonal	$C_4, S_4, C_{4h}, D_4,$ C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}	$4, \bar{4}, 4/m, 422,$ $4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$
cubic	T, T_d, T_h, O, O_h	$23, \bar{4}3m, m\bar{3}, 432, m\bar{3}m$
trigonal	$C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}$	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$
hexagonal	$C_6, C_{3h}, C_{6h}, D_6,$ C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}	$6, \bar{6}, 6/m, 622,$ $6mm, \bar{6}m2, 6/mmm$

U Hermann-Mauguina záleží na pořadí symbolů; symetrie (rotační osa) nejvyššího řádu je na prvním místě - viz např. 432 u kubického systému. V té souvislosti existuje konvence, že u všech grup kubického systému bude ta trojka na druhém místě. To zároveň umožňuje odlišit

- $m\bar{3}$ (cubic): rotační osy 3. řádu jsou čtyři, nemluvě o dalších
- $\bar{3}m$ (trigonal): rotační osa 3. řádu je jediná

Bodové grupy

příklad pro krychli

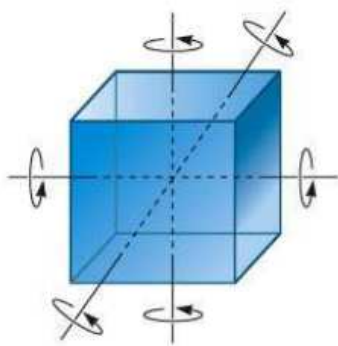
cubic

Schoenflies

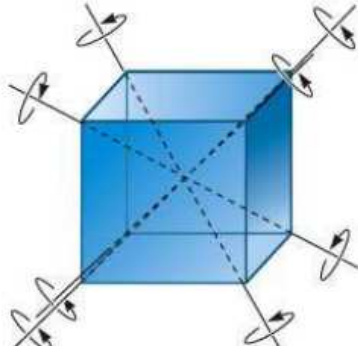
T , T_d , T_h , O , O_h

Hermann - Mauguin

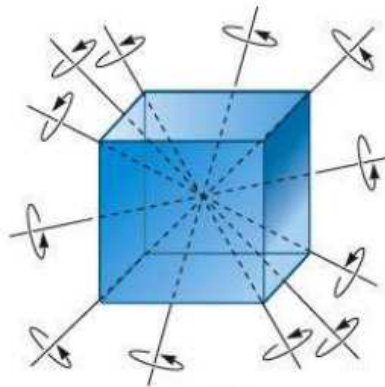
23 , $\bar{4}3m$, $m\bar{3}$, 432 , $m\bar{3}m$



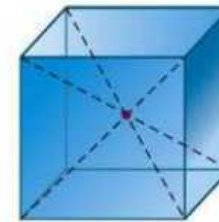
Three 4-fold axes



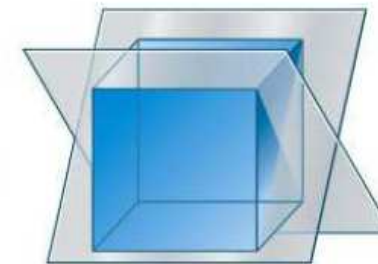
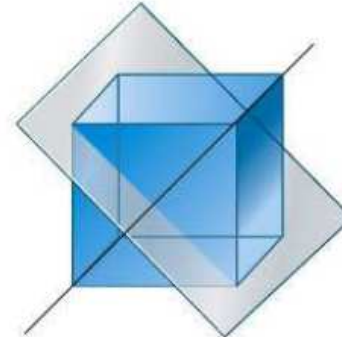
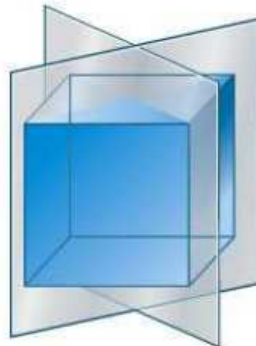
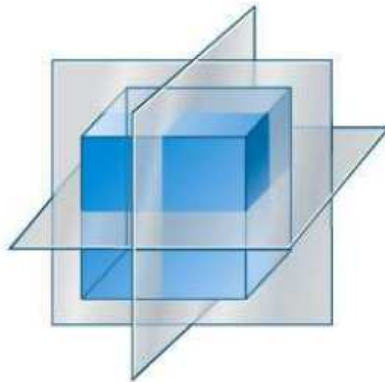
Four 3-fold axes



Six 2-fold axes



Center of inversion

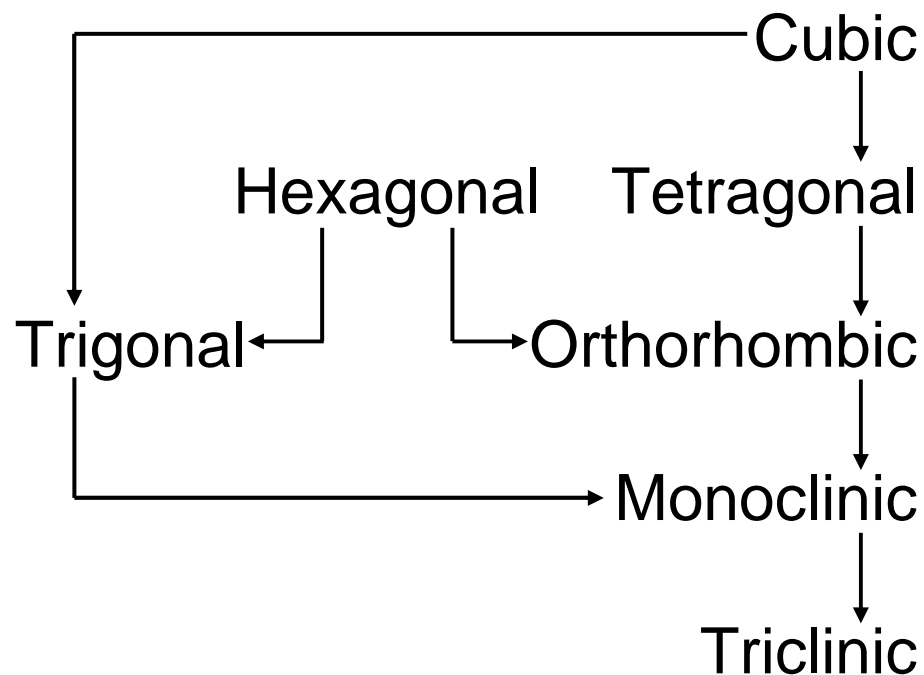


Nine mirror planes

v.t. cvičení
příklad 4 (prvky symetrie krychle)
příklad A2 (maticové vyjádření operací symetrie)

Hierarchie krystalových soustav

Šipky od symetričtějších mřížek k méně symetrickým
(k bodovým grupám které jsou podmnožinou té výchozí)



Viz též např. ve směru šipek rostoucí počet nezávislých složek elastického tenzoru v kapitole o mechanických vlastnostech

Laueho třídy

Crystal family	Crystal system (celkem 7)	Laue class (celkem 11)
cubic	cubic	$m\bar{3}, m\bar{3}m$
tetragonal	tetragonal	$4/m, 4/mmm$
orthorhombic	orthorhombic	mmm
monoclinic	monoclinic (jednoklonná)	$2/m$
triclinic	triclinic (trojklonná)	$\bar{1}$
hexagonal	trigonal (klencová)	$\bar{3}, \bar{3}m$
	hexagonal	$6/m, 6/mmm$

Pokud ke každé z grup přidáme střed symetrie, zbyde jich z 32 jen 11 (v.t. 11 "nejvíce kvalitativně odlišných" grup výše) ... a na symetrii XRD difrakčního obrazce nemá střed symetrie vliv



symetrii difrakčního obrazce (Laueho tříd) je jen 11 (1 centrosymetrická grupa jejíž prostřednictvím se Laueho třída značí + 1-3 necentrosymetrické)

Bodové grupy

souvislost s vlastnostmi krystalů

Symetrie (kterou lze vyjádřit např. uvedením příslušné grupy) určuje některé vlastnosti krystalů a molekul

Příklad 1: grupa nemá střed ani roviny symetrie, jen osy rotace (je enantiomorfní) \Rightarrow **nutná podmínka pro stáčení roviny polarizovaného světla** (u jiných molekul jen pokud jsou všechny stejně orientované, ne však v kapalném stavu)

Příklad 2: grupa nemá střed symetrie \Rightarrow **nutná podmínka pro piezoelektricitu**

Příklad 3: grupa má (unikátní) polární osu (jediná osa rotace, žádný střed symetrie, žádné roviny symetrie ve kterých osa neleží) \Rightarrow **nutná (i postačující) podmínka pro pyroelektricitu**

Příklad 4: závislost dvojlomu na krystalové soustavě (viz níže)

Bodové grupy

souvislost s vlastnostmi krystalů

Symetrie (kterou lze vyjádřit např. uvedením příslušné grupy) určuje některé vlastnosti krystalů a molekul

32 bodových grup				
nemají střed symetrie (21 grup)				mají střed symetrie (11 grup), proto ne-piezoelektrické
piezoelektrické (20 grup)			grupa 432 není piezoelektrická (přestože nemá střed symetrie) ani polární	
polární, pyroelektrické (10 grup)		piezoelektrické ale nepolární, proto ne-pyroelektrické (10 grup)		
feroelektrické materiály	ne-feroelektrické materiály			

Bodové grupy

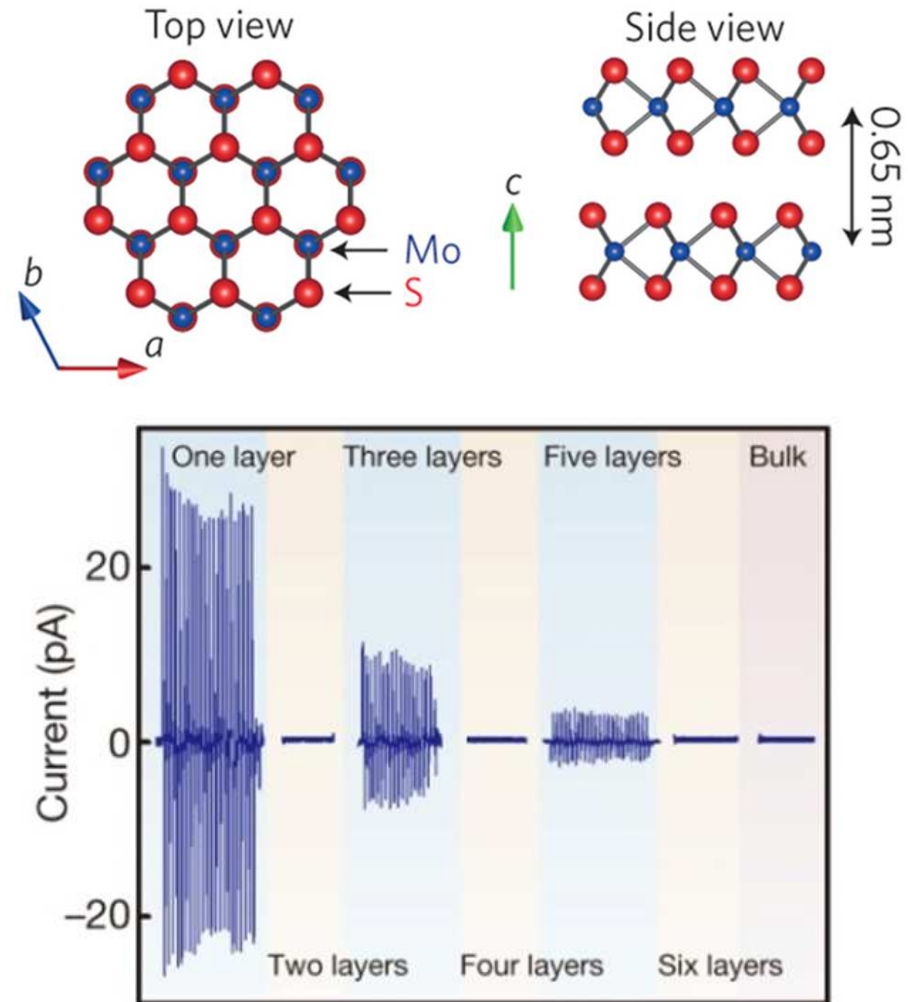
příklad k poznatkům na předchozím slidu

Hexagonální MoS_2 :

1 monovrstva primitivních
buněk (3 monovrstvy atomů)
nemá střed symetrie \Rightarrow
je (smí být) piezoelektrická

2 monovrstvy primitivních
buněk mají střed symetrie
 \Rightarrow piezoelektricitá mizí

Totéž se opakuje
(se slábnoucí intenzitou)
pro jakékoliv liché a sudé
počty monovrstev



[W. Wu et al., Nature 514, 470 (2014)]

Prostorové grupy

první možné značení: Schoenflies

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

pořadové číslo v horním indexu

Např. O_h^9 = devátá grupa krystalografického oddělení O_h

Velká závislost na znalosti konvence (po přechodu od bodových grup k prostorovým se Schoenflies stává méně názorným než Hermann-Mauguin)

Prostorové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

úvodní písmeno označující typ mřížky (v.t. výše)

P primitive

I body centered (Innenzentriert)

F face centered (Flächenzentriert)

A/B/C centered on A/B/C faces only

R rhombohedral

Prostorové grupy

druhé možné značení: Hermann-Mauguin

označení prostorové grupy

=

označení bodové grupy (od níž je ta prostorová odvozena)

+

úvodní písmeno označující typ mřížky

Pokud je přítomna rovina kluzu (místo obyčejné roviny symetrie), označuje písmeno 'a/b/c/d/e/n' (místo 'm') velikost a směr posuvu doprovázejícího reflexi

Pokud je přítomna šroubová osa (místo obyčejné rotační osy), označuje číslo v dolním indexu velikost posuvu (podél rotační osy) doprovázejícího rotaci

Např. od bodové grupy $mm2$ jsou odvozeny $Pmm2$, $Pma2$, $Cmm2$, $Cmc2_1$, ...

Polohy atomů odpovídající 230 prostorovým grupám

viz např. <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list>

Table of Space Group Symbols

No space group has been selected by now.

Click over the group name to see the group Wyckoff positions

1	P1	2	P-1	3	P2:unique axis b P2:unique axis c
4	P2₁:unique axis b P2₁:unique axis c	5	C2:unique axis b C2:unique axis c	6	Pm:unique axis b Pm:unique axis c
7	Pc:unique axis b Pc:unique axis c	8	Cm:unique axis b Cm:unique axis c	9	Cc:unique axis b Cc:unique axis c
10	P2/m:unique axis b P2/m:unique axis c	11	P2₁/m:unique axis b P2₁/m:unique axis c	12	C2/m:unique axis b C2/m:unique axis c
13	P2/c:unique axis b P2/c:unique axis c	14	P2₁/c:unique axis b P2₁/c:unique axis c	15	C2/c:unique axis b C2/c:unique axis c
16	P222	17	P222₁	18	P2₁2₁2
19	P2₁2₁2₁	20	C222₁	21	C222
22	F222	23	I222	24	I2₁2₁2₁
25	Pmm2	26	Pmc2₁	27	Pcc2
28	Pma2	29	Pca2₁	30	Pnc2
31	Pmn2₁	32	Pba2	33	Pna2₁
34	Pnn2	35	Cmm2	36	Cmc2₁
37	Ccc2	38	Amm2	39	Aem2
40	Ama2	41	Aea2	42	Fmm2
43	Fdd2	44	Immm	45	Iba2
46	Ima2	47	Pmmm	48	Pnnn:origin choice 1 Pnnn:origin choice 2
49	Pccm	50	Pban:origin choice 1 Pban:origin choice 2	51	Pmma
52	Pnna	53	Pmna	54	Pcca
55	Pbam	56	Pccn	57	Pbcm
58	Pnnm	59	Pmmn:origin choice 1 Pmmn:origin choice 2	60	Pbcn
61	Pbca	62	Pnma	63	Cmcm
64	Cmce	65	Cmmm	66	Cccm
67	Cmme	68	Ccce:origin choice 1 Ccce:origin choice 2	69	Fmmm
70	Fddd:origin choice 1 Fddd:origin choice 2	71	Immm	72	Ibam
73	Ibca	74	Imma	75	P4
76	P4₁	77	P4₂	78	P4₃
79	I4	80	I4₁	81	P-4
82	I-4	83	P4/m	84	P4₂/m
85	P4/n:origin choice 1 P4/n:origin choice 2	86	P4₂/n:origin choice 1 P4₂/n:origin choice 2	87	I4/m
88	I4₁/a:origin choice 1 I4₁/a:origin choice 2	89	P422	90	P42₁2
91	P4₃22	92	P4₃22	93	P4₃22

Wyckoff Positions of Group 35 (Cmm2)

Multiplicity	Wyckoff letter	Site symmetry	Coordinates
			(0,0,0) + (1/2,1/2,0) +
8	f	1	(x,y,z) (-x,-y,z) (x,-y,z) (-x,y,z)
4	e	m..	(0,y,z) (0,-y,z)
4	d	.m.	(x,0,z) (-x,0,z)
4	c	..2	(1/4,1/4,z) (1/4,3/4,z)
2	b	mm2	(0,1/2,z)
2	a	mm2	(0,0,z)

Wyckoff position and site symmetry group of a specific point

Specify the point by its relative coordinates (in fractions or decimals)
Variable parameters (x,y,z) are also accepted

x = y = z =

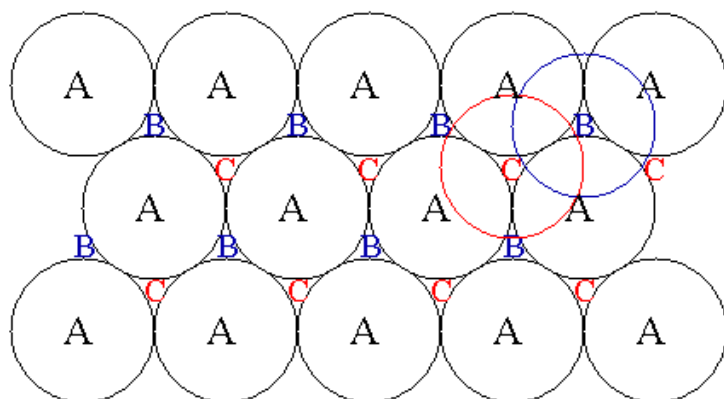
Show

If you want to see the Wyckoff position in other setting, click here

Těsně uspořádané struktury

(cannonball problem)

Klíčové pro **jednoprvkové kovy**
(u kovalentně vázaných materiálů,
kde hrají větší roli úhly mezi
vazbami apod., je to složitější)

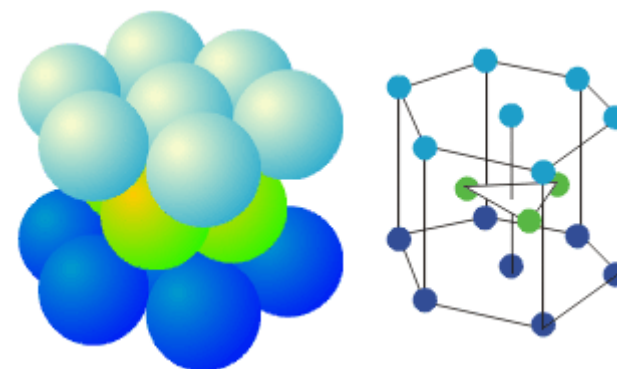


Po umístění vrstev 'A' a 'B'
můžeme třetí vrstvu umístit
dvěma rovnocennými způsoby:
'A' nebo 'C'

Těsně uspořádané struktury

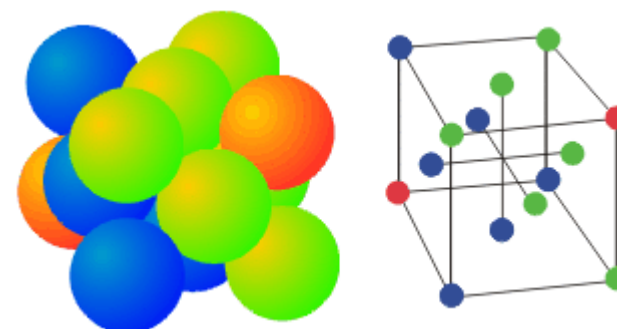
(cannonball problem)

Sekvence ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) :
hexagonal close packed lattice, hcp
(= dvě prosté hexagonální Bravaisovy
mřížky v sobě
= hexagonální Bravaisova mřížka
s dvouatomovou bází)



Sekvence ABCABC (Al, Cu, Ni, ...) :
cubic face centered lattice, fcc

Proč se na ni nedíváme jako na
hexagonální Bravaisovu mřížku
s tříatomovou bází? Možné, ale
nadbytečné - jde o fcc krychli
postavenou na špičku



Reálně to tak jednoduché není

ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) : hexagonal close packed lattice, hcp

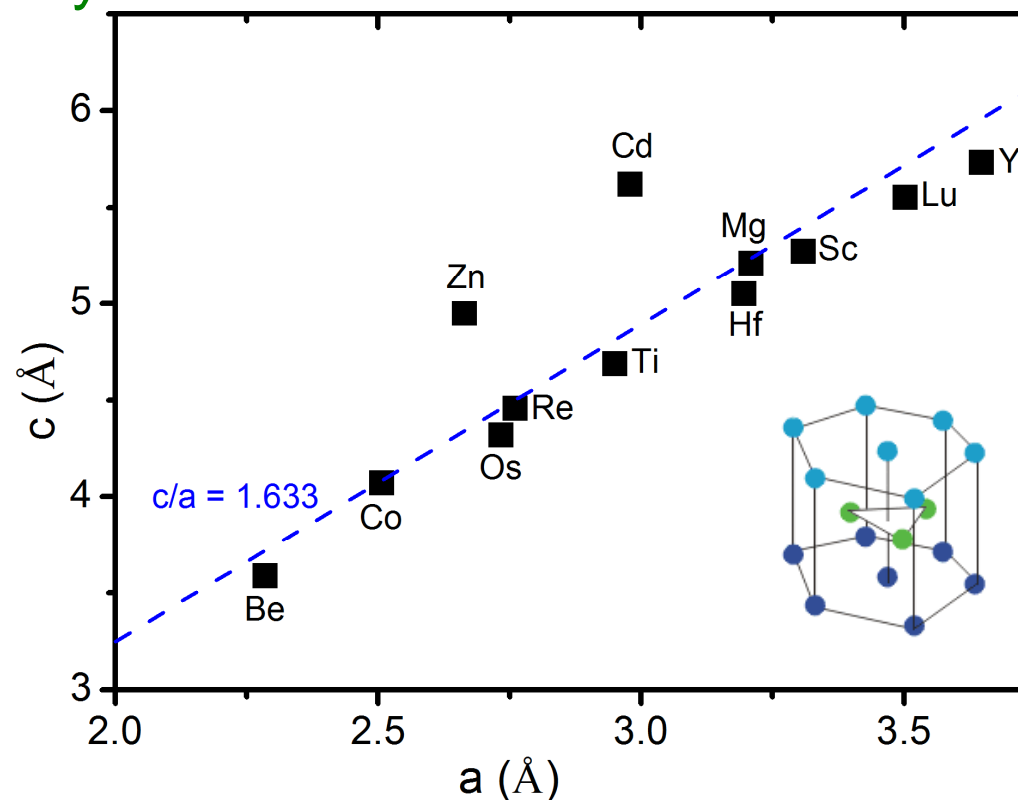
V ideálním případě $c/a = 2\sqrt{2/3} = 1.633$

Skutečná hodnota je zpravidla odlišná,
např. pro dva extrémní případy

$$(c/a)_{\text{Zn}} = 1.856$$

$$(c/a)_{\text{Cd}} = 1.886$$

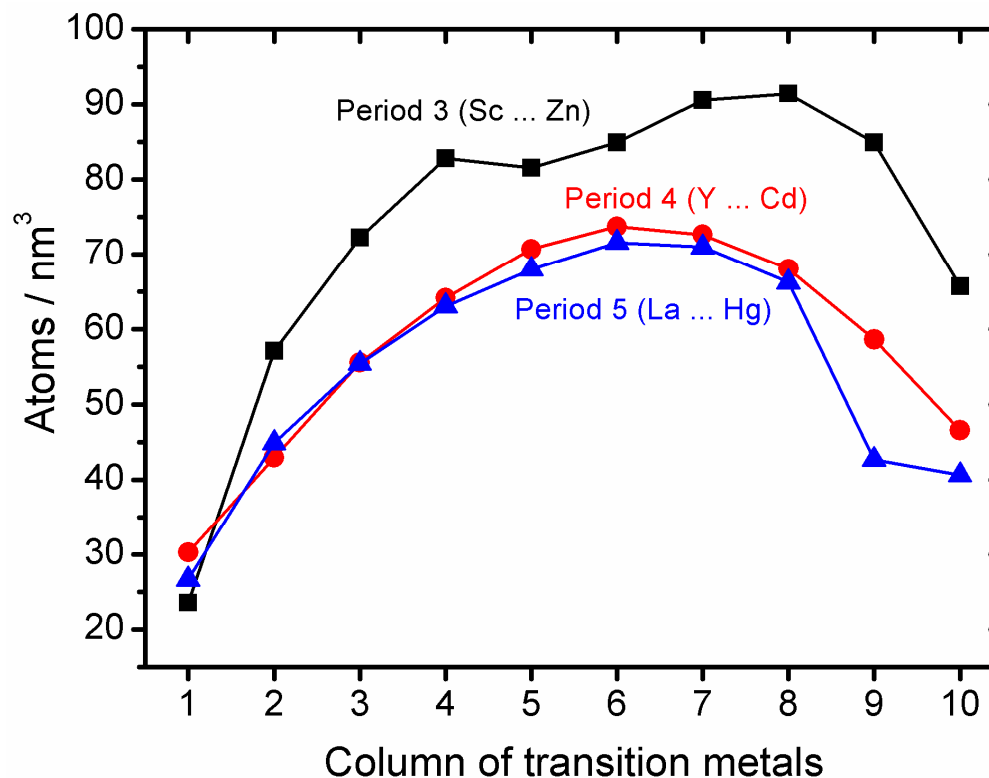
Zaplněné orbitaly
($nd^{10}.[n+1]s^2$) Zn a Cd
(a kapalně Hg) \Rightarrow slabší
vazby mezi atomy, nižší
motivace pro close packing



Velikost atomů \Leftrightarrow mřížkové konstanty

ukázka pro přechodové kovy (bez lanthanoidů)

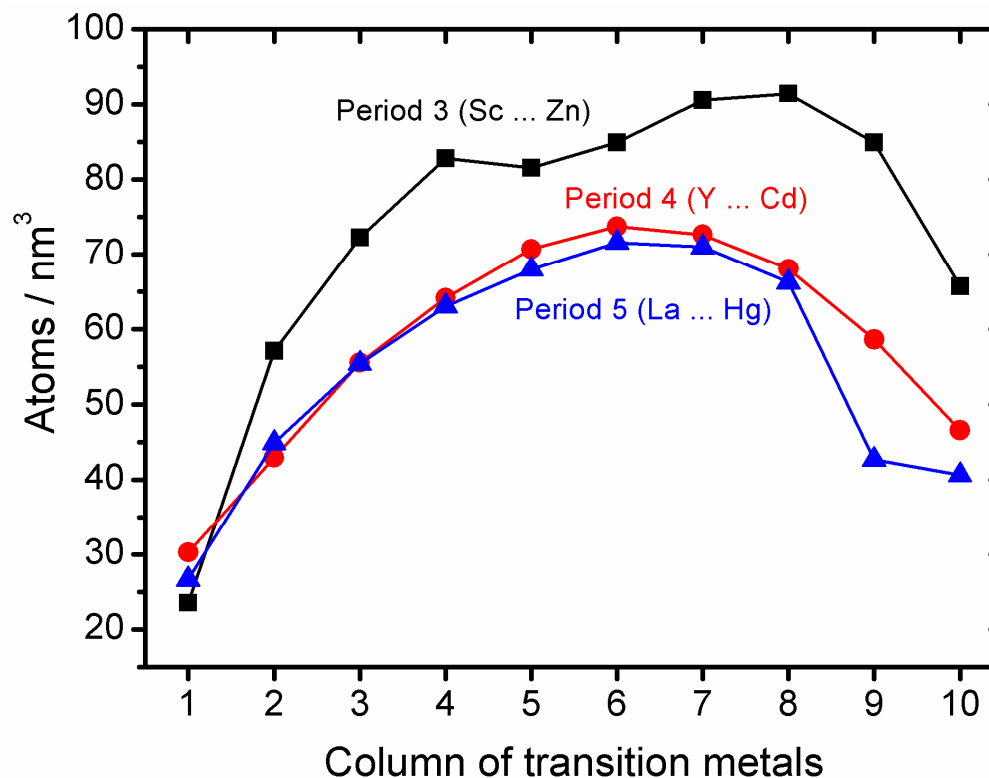
Velikost atomu je dána poloměrem slupky s valenčními elektrony, bez ohledu na to kolik těchto elektronů je. Tyto elektrony jsou přitahovány stále stejným počtem protonů (zbytek náboje jádra je odstíněn vnitřními slupkami).



Velikost atomů \Leftrightarrow mřížkové konstanty

ukázka pro přechodové kovy (bez lanthanoidů)

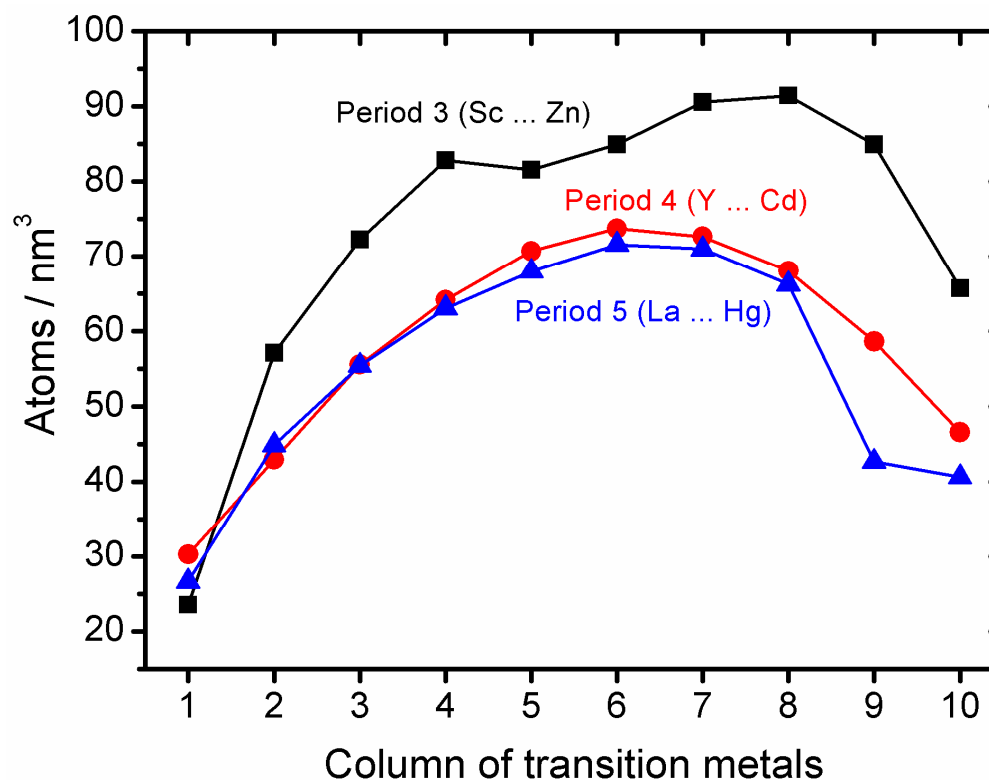
Za začátku d-bloku klesá velikost atomů, protože valenční el. jsou přitahovány rostoucím nábojem. Za polovinou d-bloku (ještě předtím než poklesne síla vazeb kvůli zaplnění d-orbitalu) se závislost otočí, protože elektrony si začnou překážet.



Velikost atomů \Leftrightarrow mřížkové konstanty

ukázka pro přechodové kovy (bez lanthanoidů)

Paralelně k tomu bychom čekali, že velikost roste s číslem řádky (číslem valenční slupky). Mezi 3. a 4. řádkou se to skutečně projevuje, mezi 4. a 5. mnohem méně. Čím to?



Velikost atomů \Leftrightarrow mřížkové konstanty

ukázka pro přechodové kovy (bez lanthanoidů)

Paralelně k tomu bychom čekali, že velikost roste s číslem řádky (číslem valenční sloupky). Mezi 3. a 4. řádkou se to skutečně projevuje, mezi 4. a 5. mnohem méně. Čím to?

Protože velikost zároveň klesá směrem doprava (viz výše), a kovy v 5. řádce jsou o 14 sloupců více vpravo kvůli lanthanoidům. D-elektrony jsou přitahovány 14 novými protony, které jsou 14 novými f-elektrony odstíněny jen částečně.

1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003																
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180										
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305																	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.45	18 Ar Argon 39.948										
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078																																
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62																	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.63	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium 209	85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222		
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.083	99 Es Einsteinium 252.083	100 Fm Fermium 257.103	101 Md Mendelevium 258.103	102 No Nobelium 259.103	103 Lr Lawrencium 260.103	104 Rf Rutherfordium 261.103	105 Db Dubnium 262.103	106 Sg Seaborgium 266.103	107 Bh Bohrium 264.103	108 Hs Hassium 277	109 Mt Meitnerium 276	110 Ds Darmstadtium 271	111 Rg Roentgenium 272	112 Cn Copernicium 285	113 Nh Nihonium 284	114 Fl Flerovium 289	115 Mc Moscovium 288	116 Lv Livermorium 293	117 Ts Tennessine 294	118 Og Oganesson 294		

Proč jsou alkalické kovy bcc

(tj. nikoliv těsně uspořádané, fcc nebo hcp)

Valenční elektrony jsou jen 's' (kulové orbitály), tj. směrovost (závislost na úhlech mezi vazbami apod.) vzdalující materiál od těsného uspořádání bychom tím spíše nečekali

Proč jsou alkalické kovy bcc

(tj. nikoliv těsně uspořádané, fcc nebo hcp)

Valenční elektrony jsou jen 's' (kulové orbitaly), tj. směrovost (závislost na úhlech mezi vazbami apod.) vzdalující materiál od těsného uspořádání bychom tím spíše nečekali

Mřížka bcc má sice o trochu vyšší energii, ale i (právě díky netěsnému uspořádání) vyšší entropii. Proto se do ní kovy často transformují za zvýšené teploty, v rámci úsilí o minimalizaci Gibbsovy energie $G = H - TS$.

Pokožová teplota je pro alkalické kovy vysokou teplotou (viz nízké teploty tavení - draslík 63°C, sodík 97°C, ...), proto jsou při ní již transformovány do bcc (zatímco za nulové teploty je např. sodík hcp)

Možné sekvence vrstev A,B,C

Hcp a fcc (viz též výše) jsou nejpřirozenější a nejznámější, ale nikoliv jediné:

Sekvence ABABAB (Ti, Zr, Hf, ...) :
hexagonal close packed lattice, hcp

Sekvence ABCABC (Al, Cu, Ni, ...) :
cubic face centered lattice, fcc

Sekvence AABBAABB :
wurtzite (viz níže)

Sekvence ABACABAC :
NiAs (také viz níže)

Sekvence ABCACBAC aj. :
MAX fáze (také viz níže)

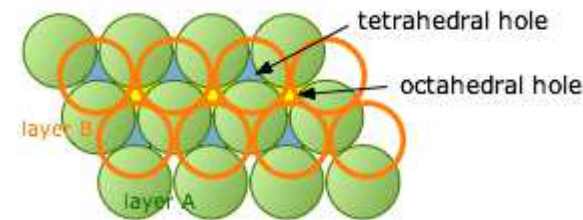
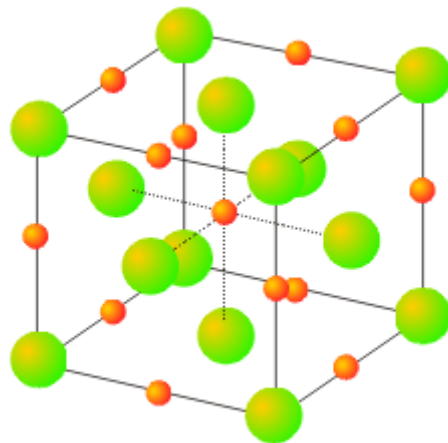
Mřížky mající v pozadí fcc a hcp

Atomy prvního prvku jsou často těsně uspořádány

- u jednoprvkového kovu jsou "díry" mezi nimi nevyužité
- binární materiál "mající v pozadí fcc/hcp" vznikne, když do "děr" fcc/hcp mřížky umístíme (menší) atomy druhého prvku

První možnost: **octahedral holes**

- středy osmistěnnů tvořených atomy prvního prvku
- v případě fcc: střed a středy hran krychle
- koordinační číslo 6
- na jeden atom prvního prvku jedna oktahedrální díra



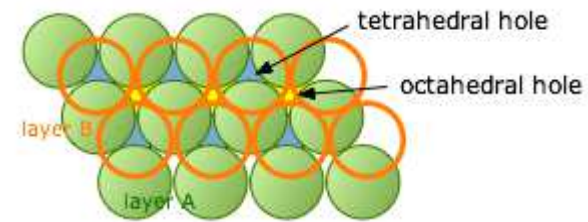
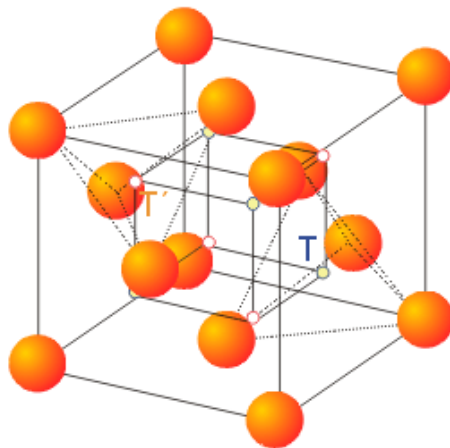
Mřížky mající v pozadí fcc a hcp

Atomy prvního prvku jsou často těsně uspořádány

- u jednoprvkového kovu jsou "díry" mezi nimi nevyužité
- binární materiál "mající v pozadí fcc/hcp" vznikne, když do "děr" fcc/hcp mřížky umístíme (menší) atomy druhého prvku

Druhá možnost: **tetrahedral holes**

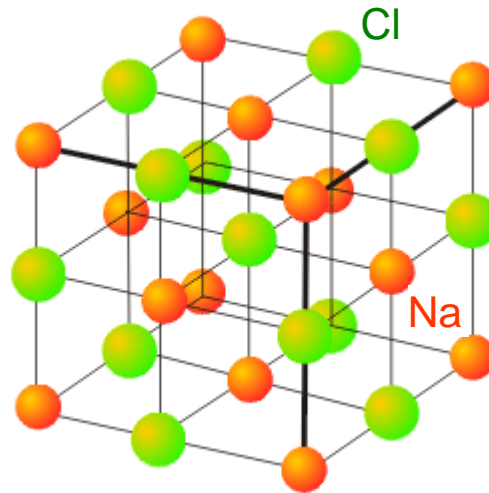
- středy čtyřstěnů tvořených atomy prvního prvku
- v případě fcc: středy 8 krychliček, na které krychli rozdělíme
- koordinační číslo 4
- na jeden atom prvního prvku dvě tetrahedrální díry (T, T')



Významné binární struktury

Rocksalt structure (prototyp NaCl)

- **fcc** mřížka aniontů (Cl)
- všechny oktaedrální díry zaplněné kationty (Na)
(= dvě fcc mřížky posunuté o $a/2$ = fcc s dvouatomovou bází)

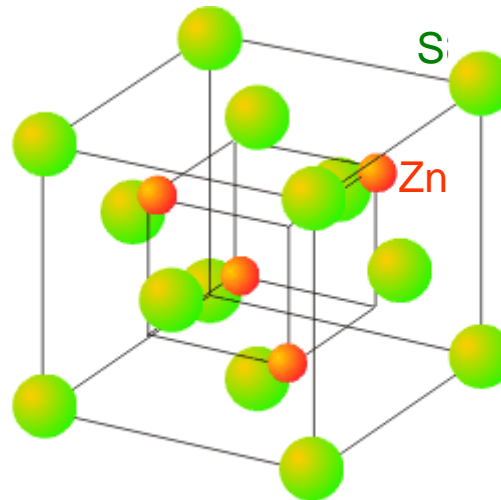


Další materiály: MgO, TiN, ZrN, HfN, TiC, ZrC, HfC, ...

Významné binární struktury

Zincblende structure (prototyp ZnS)

- **fcc** mřížka aniontů (S)
- 1/2 tetrahedrálních děr zaplněna kationty (Zn)
(= dvě fcc mřížky posunuté o $a/4, a/4, a/4$ = fcc s dvouat. bází)
- při obsazení obou podmřížek stejným prvkem vznikne struktura diamantu

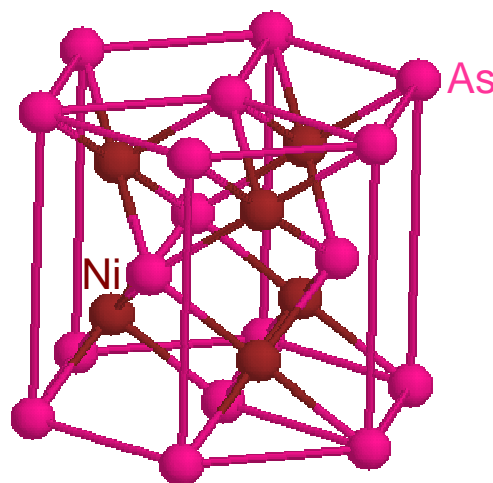


Další materiály: c-BN, BP, Si, C (diamant), ...

Významné binární struktury

NiAs (nickeline, niccolite) structure

- **hcp** mřížka aniontů (As)
- všechny oktahedrální díry zaplněny kationty (Ni)
- tj. sekvence ABACABAC kde v rovinách A je Ni (fcc-like environment), v rovinách B a C je As (hcp-like environment)

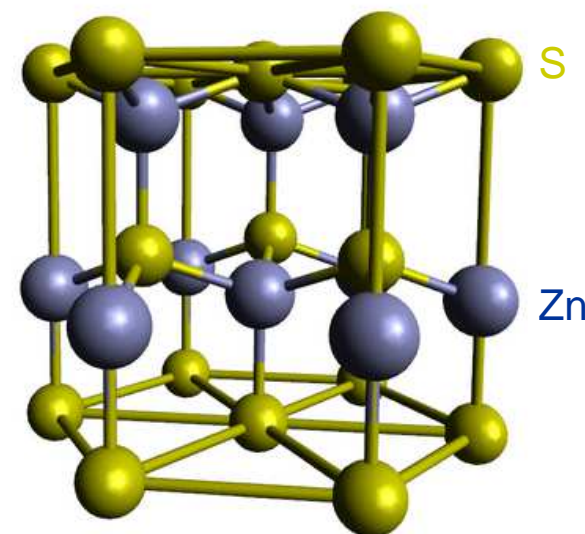


Další materiály: MoN, WN (u obou stabilní fáze, ale jsou i další, zejména NaCl-type a WC-type), ...

Významné binární struktury

Wurtzite structure (prototyp ZnS, nezaměňovat s zincblende)

- **hcp** mřížka aniontů (S)
- 1/2 tetrahedrálních děr zaplněna kationty (Zn)
(= dvě svisle posunuté hcp mřížky = hcp s dvouat. bází)
- při obsazení obou podmřížek stejným prvkem vznikne struktura "hexagonálního diamantu"

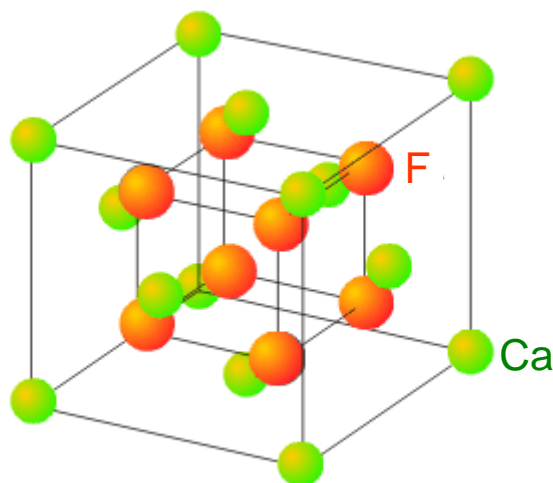


Další materiály: ZnO, AlN, 2H-SiC, w-Si, w-C, ...

Významné binární struktury

Fluorite structure (prototyp CaF_2)

- **fcc** mřížka velkých kationtů (Ca) ... výjimečně nikoliv aniontů
- všechny tetrahedrální díry zaplněny anionty (F)
- Antifluorite: kationty a anionty naopak (tj. těsně uspořádaná mřížka aniontů jako u jiných probíraných struktur)



Další materiály: c-ZrO_2 , c-HfO_2 , CeO_2 , ...

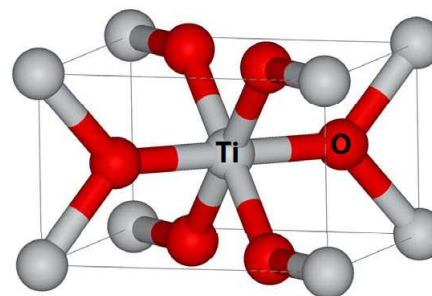
Významné binární struktury

Menší velikost kovových atomů vede na jejich obklopení menším počtem atomů O (nižší preferované koordinační číslo)

- velký Zr: koordinace 8 (c-ZrO₂, t-ZrO₂) nebo 7 (m-ZrO₂)
- menší Ti: koordinace 6 (rutile TiO₂ i anatase TiO₂)

Rutile structure (prototyp TiO₂)

- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti)
- O atomy ve středech trojúhelníků tvořených atomy Ti



Další materiály:

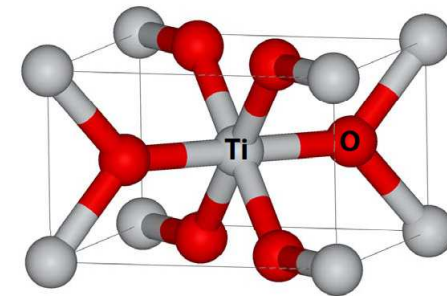
CrO₂, MnO₂, RuO₂, ... (stabilní)

NbO₂, TaO₂, VO₂, ... (za zvýšené teploty)

Významné binární struktury

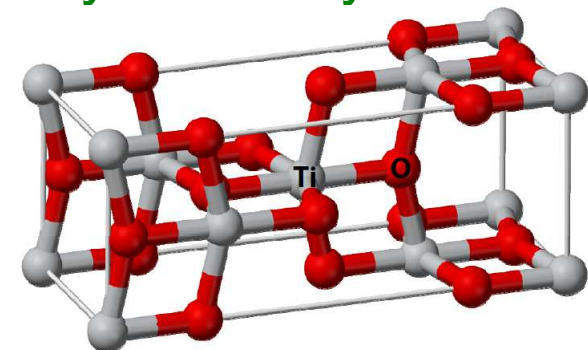
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti)
- O atomy ve středeč trojúhelníků tvořených atomy Ti
- jiný pohled:
distorted **hcp** mřížka aniontů (O)
polovina oktahedrálních děr zaplněna Ti



Anatase structure (prototyp TiO_2)

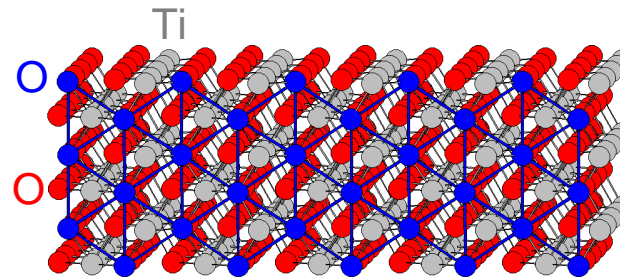
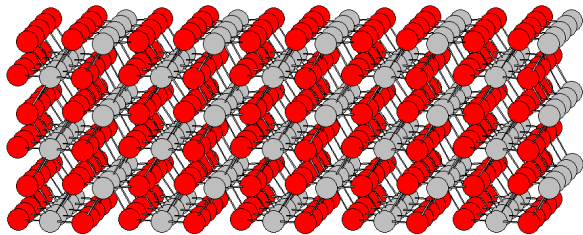
- body-centered tetragonal mřížka kationtů (Ti) **s 2-at. bází**
(alternativně triklinická buňka polovičního objemu)
- O atomy opět ve středeč trojúhelníků tvořených atomy Ti
- jiný pohled:
distorted **fcc** mřížka aniontů (O)
polovina oktahedrálních děr zaplněna Ti



Významné binární struktury

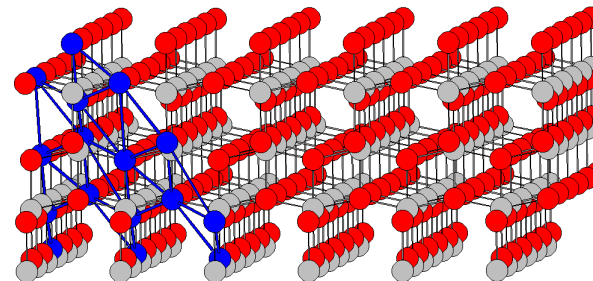
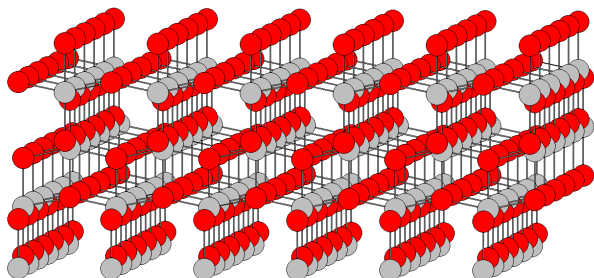
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- distorted hcp mřížka O + polovina oktahedr. děr zaplněna Ti
- close-packed roviny O jsou (100) (a ekvivalentní (010))



Anatase structure (prototyp TiO_2)

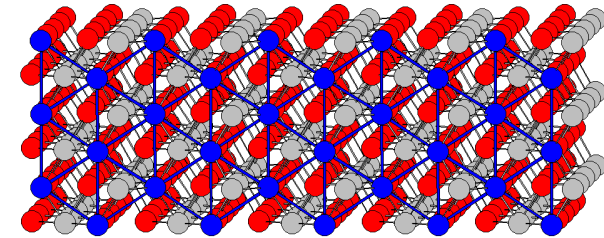
- distorted fcc mřížka O + polovina oktahedr. děr zaplněna Ti
- close-packed roviny O jsou (112) (a ekvivalentní)



Významné binární struktury

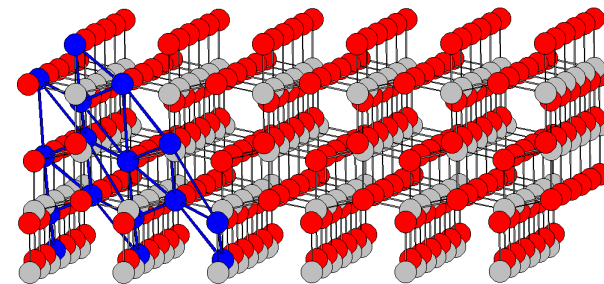
Rutile structure (prototyp TiO_2)

- close-packed roviny O jsou (100)



Anatase structure (prototyp TiO_2)

- close-packed roviny O jsou (112)
(stěna trigonální primitive unit cell)



Z toho plyne (přibližný) poměr mřížkových konstant tetragonálních conventional unit cells obou fází, např. pro a :

$$a_{\text{rutile}} = a_{\text{O-O}} \sqrt{3}$$

$$a_{\text{anatase}} = a_{\text{O-O}} \sqrt{2}$$

$$\Rightarrow a_{\text{rutile}} / a_{\text{anatase}} = \sqrt{(3/2)} = \mathbf{1.22}$$

Experiment pro TiO_2 :

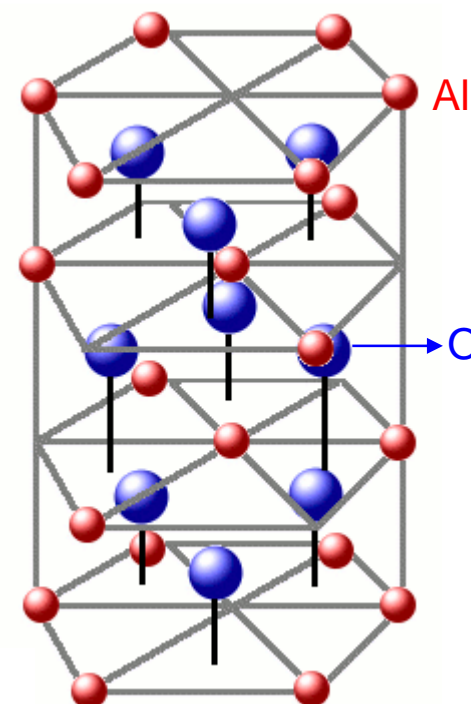
$$a_{\text{rutile}} / a_{\text{anatase}} = 4.594 / 3.785 = \mathbf{1.21}$$

Významné binární struktury

Corundum structure (prototyp $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

- **hcp** mřížka aniontů (O)
- 2/3 oktahedrálních děr zaplněny kationty (Al)
(alternativně lze buňku převést na rhomboherickou)
- všechny atomy Al mají koordinační číslo 6 ($\times \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ níže)

(sousední atomy Al jsou navzájem mírně posunuté ve svislém směru)



Další materiály:

Cr_2O_3 , Fe_2O_3 (hematite), FeTiO_3 , ...

Významné binární struktury

Shrnutí 8 výše uvedených struktur

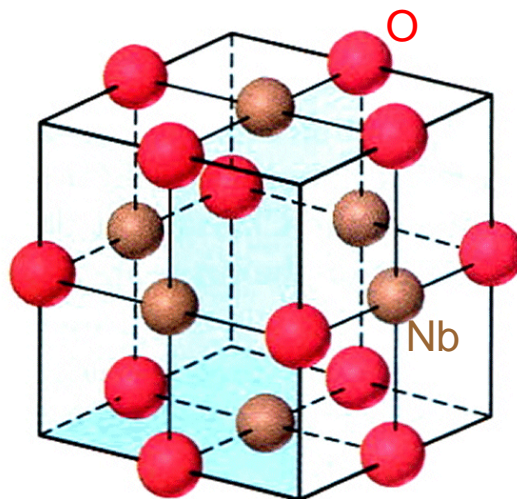
stechiometrie	obsazenost O/T děr prvkem B	prvek A: fcc	prvek A: hcp
AB	100% O	Rocksalt (NaCl, TiN)	Nickeline (NiAs, MoN)
A₃B₂	66% O	<i>nic</i>	Corundum (Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃)
A₂B	50% O	Anatase (TiO ₂)	Rutile (TiO ₂ , VO ₂)
AB₂	100% T	Fluorite (CaF ₂ , ZrO ₂)	<i>nic (dvojice T děr příliš blízko)</i>
AB	50% T	Zincblende (ZnS, diamant)	Wurtzite (ZnS, w-C)

tabulka by mohla pokračovat (zaplnění poloviny O děr po vrstvičkách místo rovnoměrně, třetiny O děr, O a T děr zároveň), ale příslušné materiály jsou pro nás méně důležité

Významné binární struktury

NbO structure

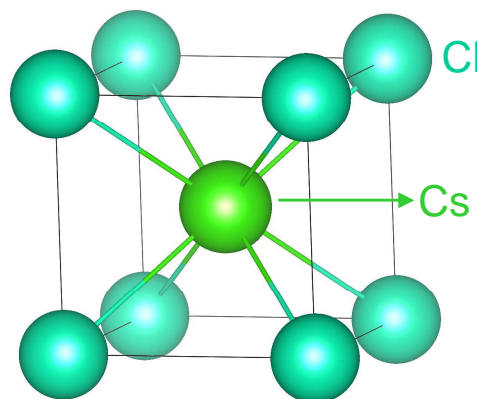
- rocksalt structure kde $\frac{1}{4}$ atomů chybí
(na obrázku chybí O uprostřed a Nb v rozích)
- koordinační číslo obou prvků proto klesne ze 6 na 4
(se všemi 4 sousedy v jediné rovině)



Významné binární struktury

CsCl structure

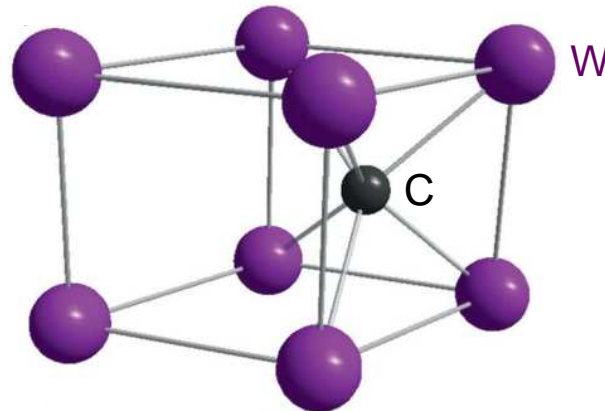
- jednoduchá kubická (nikoliv fcc) mřížka aniontů (Cl)
- uprostřed krychle kationty (Cs)
- alternativa k rocksalt structure (např. NaCl), výhodnější pokud je poměr velikostí iontů blízký jedné (0.93 u CsCl, 0.52 u NaCl)
- z jiného hlediska: bcc kde v každé podmřížce je jiný prvek



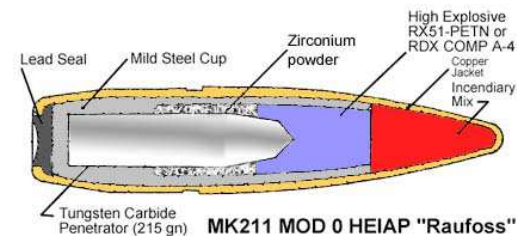
Významné binární struktury

WC structure

- hexagonální mřížka atomů W (atomy nad sebou, tj. nikoliv hcp)
- uprostřed každého druhého trojbokého hranolu atomy C
- z jiného hlediska: hcp kde v každé rovině je jiný prvek



Mimořádně tvrdý materiál \Rightarrow
aplikace od protipancéřových střel
po nepoškrabatelné prstýnky



Významné binární struktury

MB₂ structure (prototyp AlB₂)

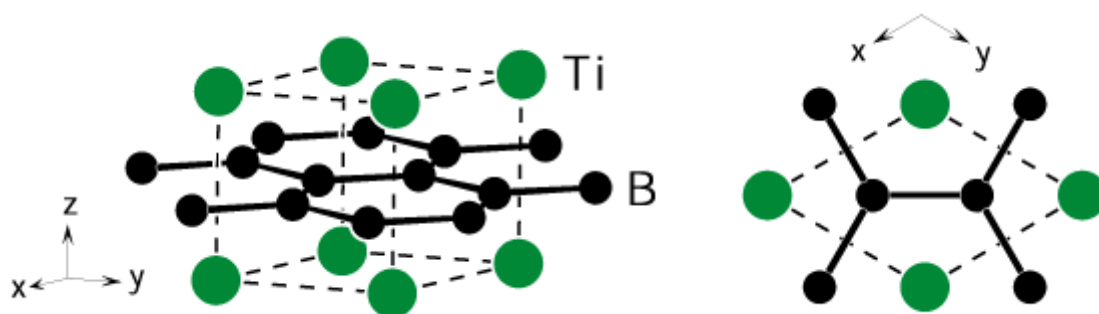
Střídání dvou hexagonálních vrstev

- obyčejné hexagonální ("grafitické") vrstvy B
- těsně uspořádané hexagonální vrstvy kovu,
(atomy kovu jsou nad středy šestiúhelníků tvořených atomy B)

bor: 2 atomy na šestiúhelník o hraně a

kov: 3 atomy (jeden ve středu) na šestiúhelník o hraně $a\sqrt{3}$

⇒ proto stechiometrie AlB₂



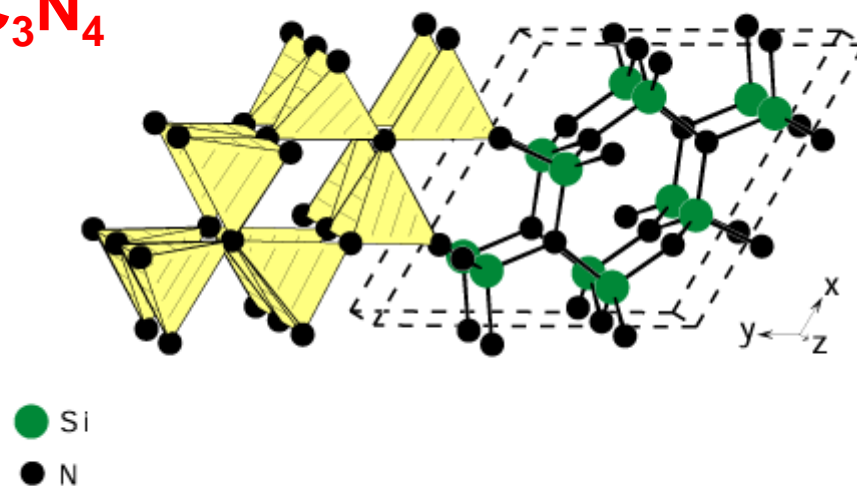
Další materiály: TiB₂, ZrB₂, HfB₂, CrB₂, ...

Významné binární struktury

Pokud chybí šablona v podobě těsného uspořádání atomů, jednoprvkových vrstviček, apod., stávají se struktury i jednoduchých materiálů méně intuitivními (obtížnějšími pokud jde o napsání souřadnic atomů)

Příklad: struktura β - Si_3N_4 a β - C_3N_4

- 14 atomů (α - Si_3N_4 : 28) v hexagonální buňce
- krystal je kovalentní
 \Rightarrow "šablonou" jsou zde preferovaná koordinační čísla a úhly mezi vazbami
 \Rightarrow čtyřstěny s N v rozích a Si uprostřed



dva extrémní příklady

NaCd_2 : 1192 atomů v primitivní buňce

393R-SiC: $a = 3.073 \text{ \AA}$, $c = 987.6 \text{ \AA}$

Významné ternární struktury

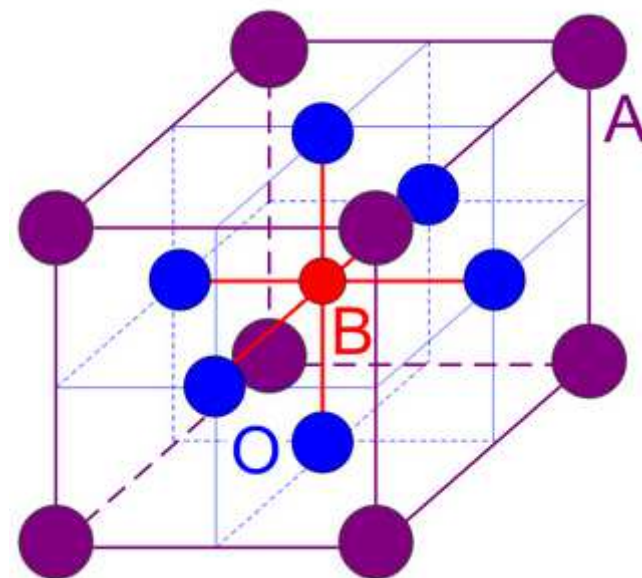
Perovskite structure (prototyp CaTiO_3 , obecně ABO_3)

- atomy A (větší kationt) v rozích krychle (coord. 12)
- atomy B (menší kationt) ve středu krychle (coord. 6)
- atomy O ve středech stěn krychle

někdy uváděno po posunutí o vektor $(a/2, a/2, a/2)$

- atomy B v rozích krychle
- atomy A ve středu krychle
- atomy O ve středech hran krychle

Další materiály: SrTiO_3 , PbTiO_3 ,
 CaSiO_3 , LaMnO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, ...

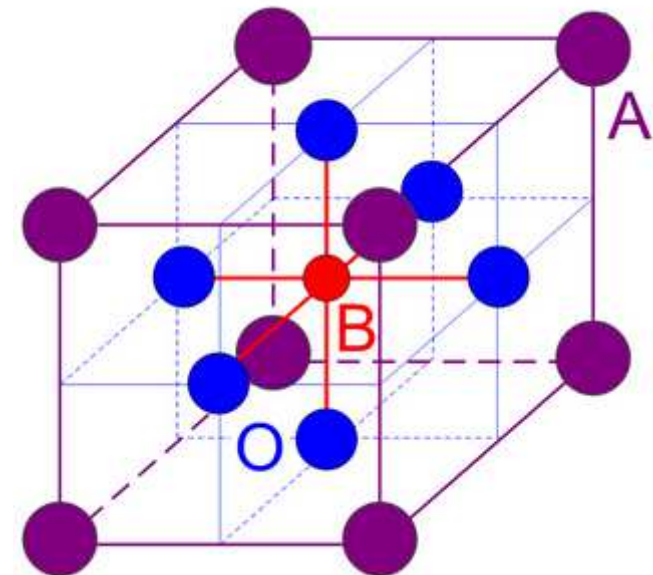
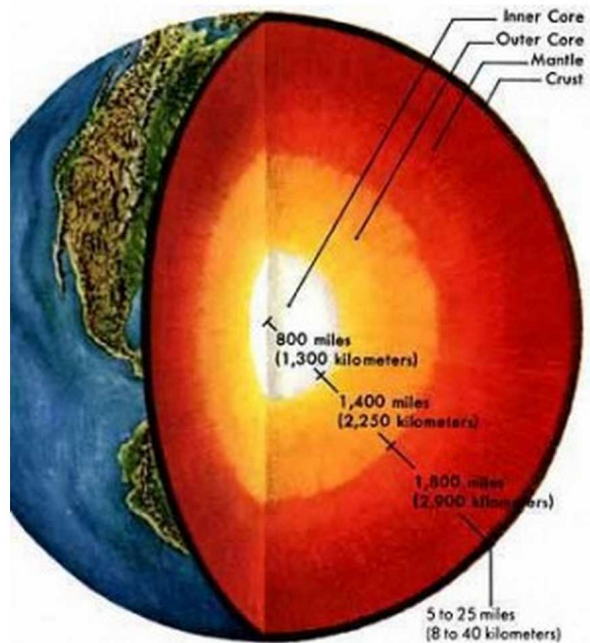


Významné ternární struktury

Co tvoří většinu zemského pláště? Co svými vlastnostmi kontroluje pohyb kontinentů, zemětřesení a sopky?

Perovskit MgSiO_3

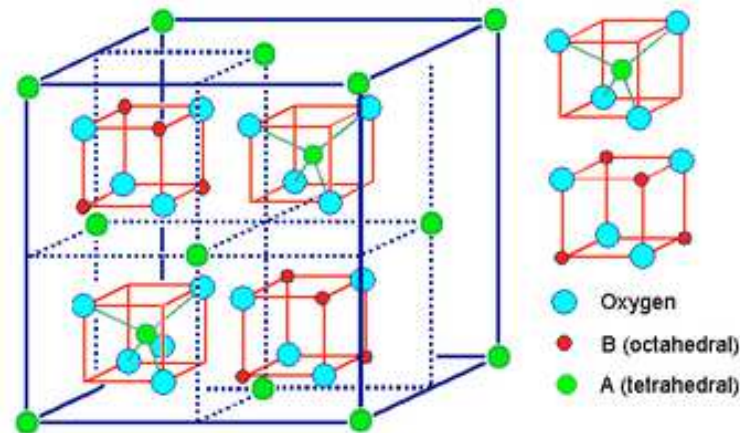
(někdy nepřesně uváděno $\text{MgO} + \text{SiO}_2$)



Významné ternární struktury

Spinel structure (prototyp MgAl_2O_4 , obecně AB_2O_4)

- fcc mřížka aniontů (O), krychle je oproti případům výše v každém směru zdvojnásobena \Rightarrow 32 O atomů místo 4
- 1/8 tetrahedrálních děr zaplněna atomy A (menší kationt)
- 1/2 oktahedrálních děr zaplněna atomy B

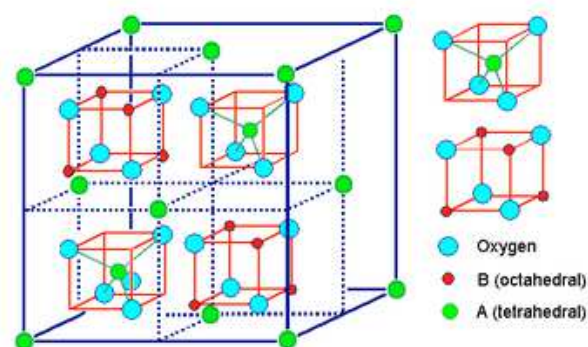


Další materiály: CuAl_2O_4 , CuFe_2O_4 , ...

Významné ternární struktury

Spinel structure (prototyp MgAl_2O_4 , obecně AB_2O_4)

- ukázaná kubická buňka (conventional unit cell): 56 atomů
- rhombohedrická buňka (primitive unit cell): 14 atomů
- stejný prvek v podmřížkách 'A' a 'B': **Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , ...**



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

- 3 rhombohedrické buňky spinelu \Rightarrow fiktivní $\text{Al}_{18}\text{O}_{24}$
(6×tetrahedral Al, 12×octahedral Al, 24×O)
- místo dvou oktahedrálních Al vakance $\Rightarrow \gamma\text{-Al}_{16}\text{O}_{24}$
(6×tetrahedral Al, 10×octahedral Al, 24×O)

Významné ternární struktury

MAX fáze (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3)

M = Ti, Zr, Hf, V, Cr, ...

A = Al, Si, P, Ga, Ge, ...

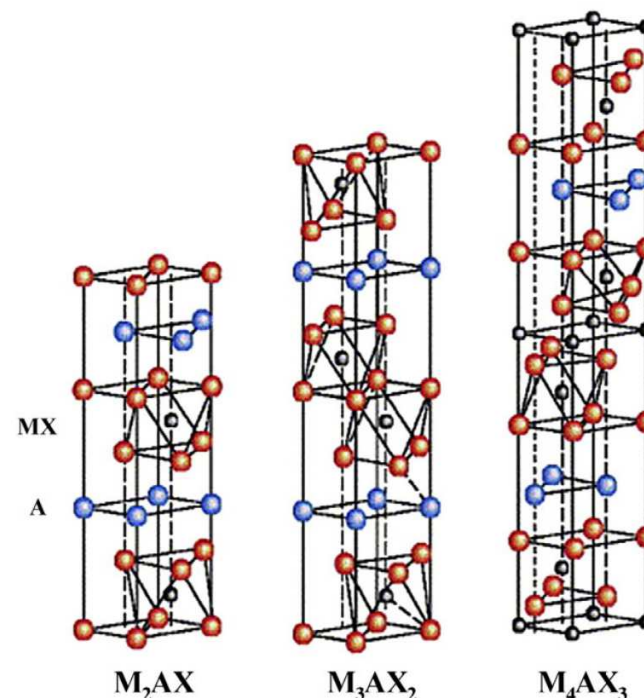
X = C nebo N

- těsné uspořádání (vrstvy A,B,C)

M_2AX : MXMA

M_3AX_2 : MXMXMA

M_4AX_3 : MXMXMXMA



- na rozdíl od fcc se vrstvy A,B,C nestřídají pravidelně, ale po rovinách obsazených prvkem 'A' (níže podtržené a tučně; nezaměnit s rovinami A) přijde jiná než která je na řadě

M_2AX : ABCACBACBAC...

M_3AX_2 : ABCABCBACBACA...

M_4AX_3 : ABCABCABACBACBACA...

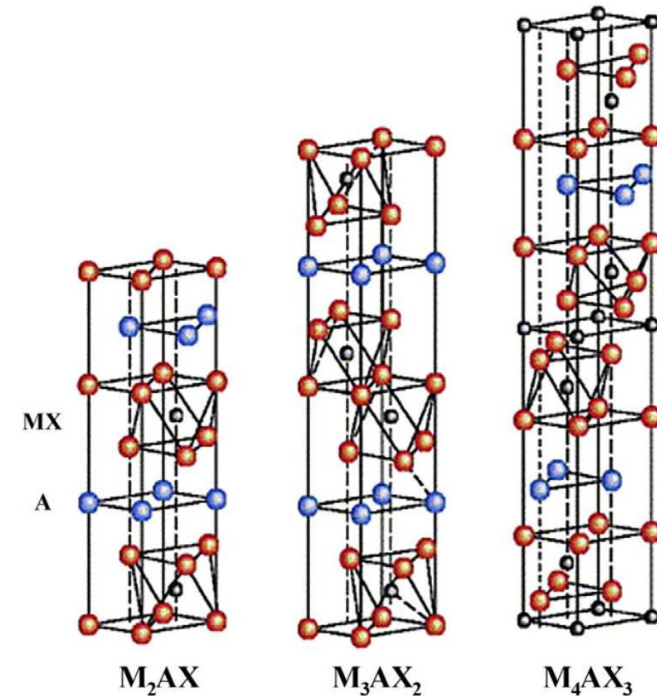
Významné ternární struktury

MAX fáze (M_2AX , M_3AX_2 , M_4AX_3)

M_2AX : ABCACBACBACAC...

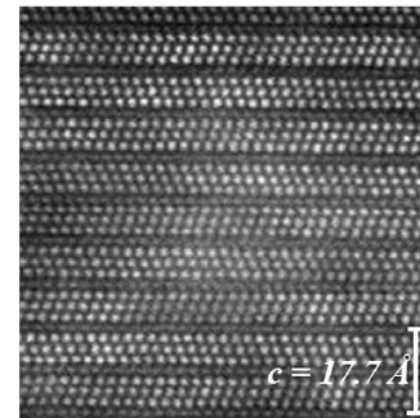
M_3AX_2 : ABCABCBACBACA...

M_4AX_3 : ABCABCABACBACBACA...



TEM fotografie Ti_3SiC_2 -
experimentální pozorování
změn řazení vrstev atomů
po každé vrstvě atomů 'A'

[P. Eklund et al., *Thin Solid Films* 518, 1851 (2010)]



Vybrané struktury v mineralogických sbírkách Národního muzea



2) Vazby v pevných látkách

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Mechanismy vazeb

Z "ultra-teoretického" hlediska je mechanismus / společný původ vazebných sil jen jeden (elektrostatické síly mezi jádry a elektrony respektujícími Schrodingerovu rovnici)

V praxi však má smysl rozlišovat vazby

- iontové
- kovalentní
- kovové
- van der Waalsovy
- vodíkové (ty se "našich" materiálů tolik netýkají)

Výše uvedený společný původ všech vazebných sil se často projevuje smíšeným charakterem vazeb (např. zčásti kovový a zčásti kovalentní), v.t. níže

Iontové vazby

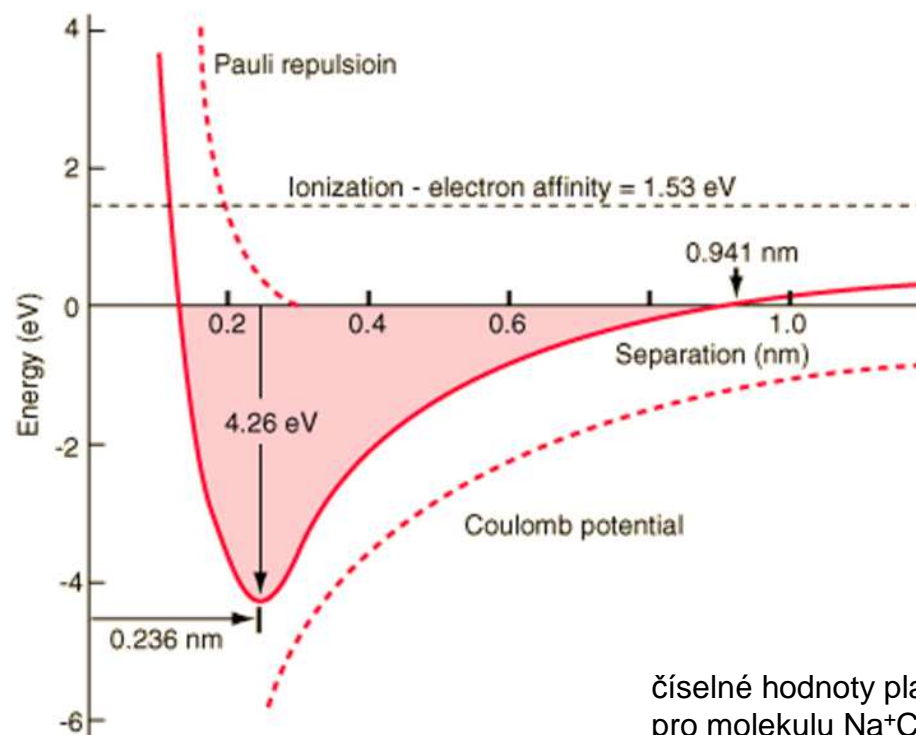
Prvky s vysokým rozdílem elektronegativit, např. NaCl (Na^+Cl^-)

Valenční elektron kationtu je zcela předán aniontu

⇒ přitažlivá složka interakce

Pauliho princip bránící překrytí orbitalů při přiblížení atomů

⇒ odpudivá složka interakce



číselné hodnoty platí
pro molekulu Na^+Cl^-

v.t. cvičení
příklad 5 (zjednodušený Lennard-Jonesův potenciál)

Iontové vazby

Prvky s vysokým rozdílem elektronegativit, např. NaCl (Na^+Cl^-)

Valenční elektron kationtu je zcela předán aniontu

⇒ přitažlivá složka interakce

Pauliho princip bránící překrytí orbitalů při přiblížení atomů

⇒ odpudivá složka interakce

Vlastnosti:

- vysoká vazebná energie

⇒ stabilita (vysoká teplota tavení)

- silná závislost energie na výchylkách atomů z ideálních poloh

⇒ tvrdost, křehkost, malá tepelná roztažnost

- elektrony uvězněné u svého aniontu, tj. nikoliv delokalizované

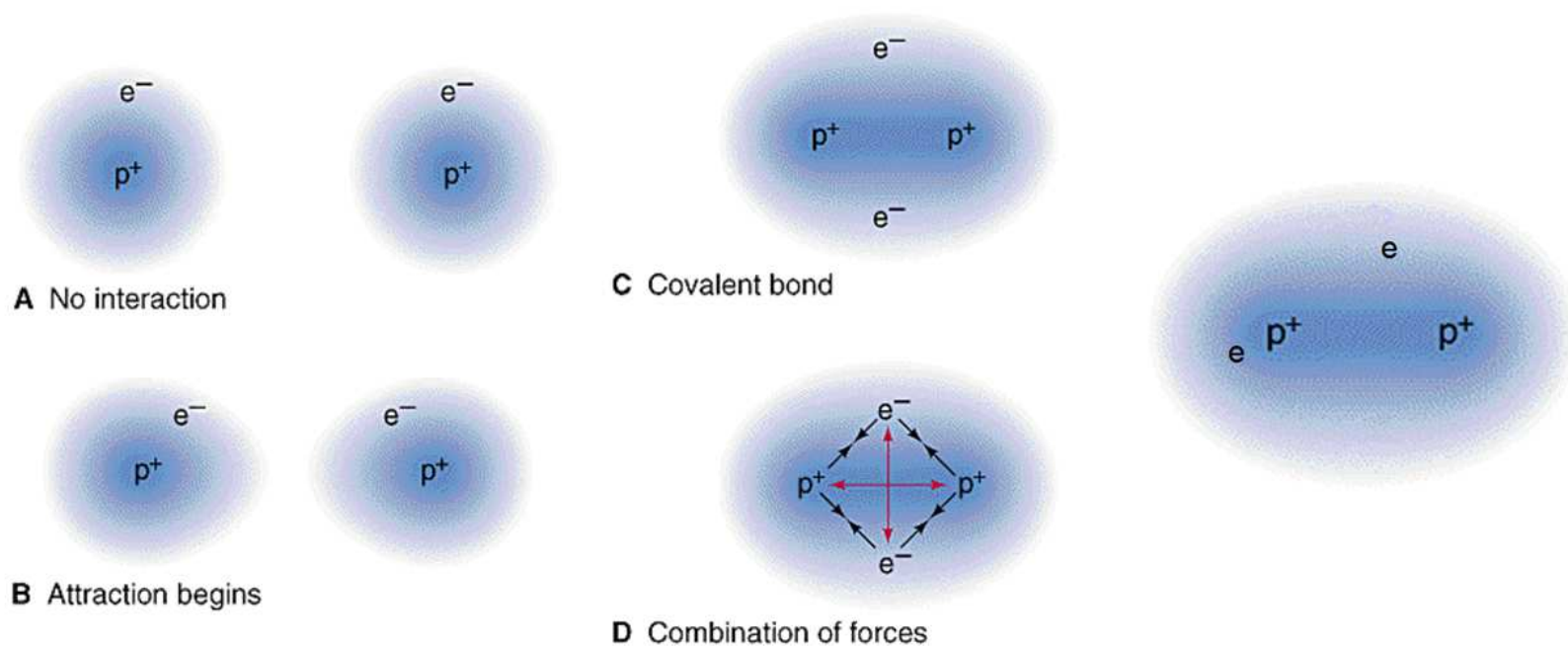
⇒ nízká elektrická vodivost

Nenasycené - počet sousedů není omezen počtem valenčních elektronů (je určen počtem a velikostmi aniontů a kationtů)

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

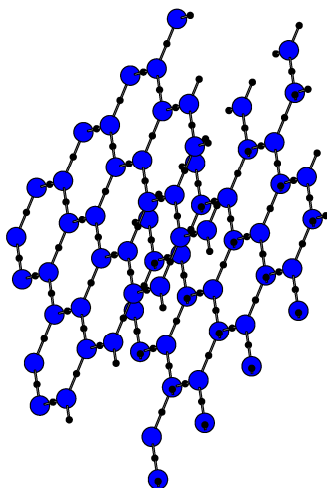


Kovalentní vazby

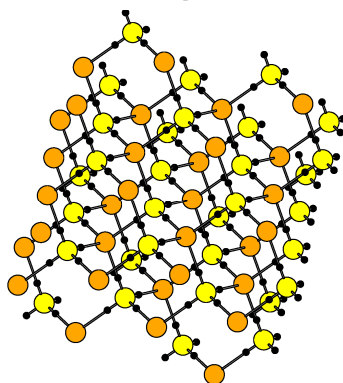
Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

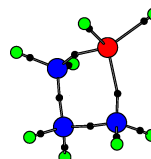
graphite



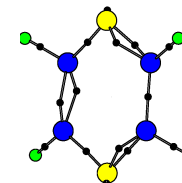
c-BN



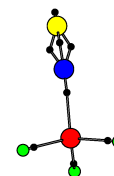
SiC_3H_8



$\text{N}_2\text{C}_4\text{H}_4$



NCSiH_3



černé tečky:
nejpravděpodobnější pozice
dvojic valenčních elektronů

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

Vlastnosti kvalitativně podobné jako u iontových vazeb:

- vysoká vazebná energie (i když ne tolik jako u iontových)
⇒ stabilita (vysoká teplota tavení)
- silná závislost energie na úhlech mezi vazbami, apod.
⇒ tvrdost, křehkost
- elektrony uvězněné blízko středu vazby kterou reprezentují, tj. nikoliv delokalizované
⇒ nízká elektrická vodivost

Nasycené - počet sousedů atomu je omezen počtem jeho valenčních elektronů (a násobností vazeb)

Kovalentní vazby

Jediný prvek, nebo prvky s podobnou elektronegativitou

Elektrony jsou sdíleny vázanými atomy (nejvyšší pravděpodobnost výskytu na jejich spojnici), pojem molecular orbital (platný nejen pro molekuly, ale i pevné látky)

Nasycené - počet sousedů atomu je omezen počtem jeho valenčních elektronů (a násobností vazeb)

Zvláštní případ: **koordinálně kovalentní vazba** (nazývaná také stručněji koordinální vazba): kovalentní vazba se všemi obvyklými vlastnostmi, ale **oba elektrony poskytne jeden atom**

Příklady: molekula H_3O^+ ve vodě, adsorpce H_2O na povrchu pevných látek (viz hydrofobicita & hydrofilicita v kapitole 11)

Kovalentní vazby

Gilbert Lewis, objevitel (mimo jiné) kovalentní vazby:
41 nominací na NC za chemii v letech 1922-1946
do dne kdy - pravděpodobně - spáchal sebevraždu

Nobelprize.org
The Official Web Site of the Nobel Prize

Home | Nobel Prizes and Laureates | Nomination | Ceremonies | Alfred Nobel

Lists of Nobel Prizes and Laureates

Choose a list

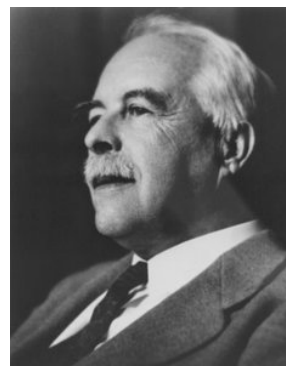
Nomination Database

Gilbert N Lewis

Lastname/org:	Lewis
Firstname:	Gilbert
Initial:	N
Gender:	M
Year, Birth:	1875
Year, Death:	1946

Nominee in 41 nominations:

- Chemistry 1922 by Frederick Donnan
- Chemistry 1924 by James Clark
- Chemistry 1924 by Theodore Richards
- Chemistry 1924 by Charles Walcott
- Chemistry 1925 by Victor Lenher
- Chemistry 1926 by William Campbell
- Chemistry 1929 by James Clark
- Chemistry 1929 by Arthur Allmand



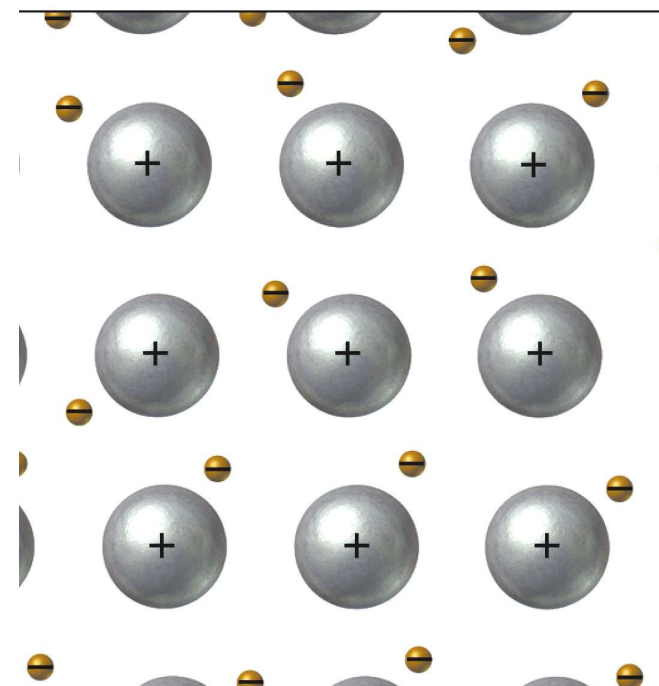
Kovové vazby

Přechodové kovy s 'd' valenčními elektrony (\Rightarrow valenční konfigurace 's'+ 'd' místo 's'+ 'p') plus některé další (např. Al)

Moře delokalizovaných elektronů, ve kterém sedí kladné ionty = jádra atomů + vnitřní elektronové slupky (molecular orbitals jako u kovalentních vazeb, ale extrémně delokalizované)

V rámci konfigurace 's'+ 'd' jsou ovšem

- delokalizované hlavně 's' elektrony (\Rightarrow zajišťují kovový charakter vazby),
- zatímco 'd' el. jsou lokalizovanější (\Rightarrow pokud jsou 'd' orbitály částečně zaplněné tak se také účastní vazeb, ovšem kovalentnějšího charakteru)



Kovové vazby

Přechodové kovy s 'd' valenčními elektrony (\Rightarrow valenční konfigurace 's'+ 'd' místo 's'+ 'p') plus některé další (např. Al)

Moře delokalizovaných elektronů, ve kterém sedí kladné ionty = jádra atomů + vnitřní elektronové slupky (molecular orbitals jako u kovalentních vazeb, ale extrémně delokalizované)

Vlastnosti:

- elektrická vodivost (a elektronová složka tepelné vodivosti)
- slabá závislost energie na deformaci (úhlu mezi vazbami apod.) \Rightarrow houževnatost, nižší tvrdost

Nenasycené - počet sousedů není omezen počtem valenčních elektronů (jako u iontových krystalů) ani poměrem počtu a velikostí aniontů a kationtů (na rozdíl od iontových krystalů) \Rightarrow těsná uspořádání, vysoká koordinační čísla \Rightarrow větší vzdálenosti mezi atomy \Rightarrow nižší vazebné energie na 1 vazbu

Van der Waalsovy vazby

Elektrostatická síla mezi dipóly (popř. dočasnými dipóly - elektrony obíhají, elektronová hustota fluktuuje) tvořenými neutrálními atomy/molekulami

Slabé (energie v jednotkách procent energie kovalentní vazby), ale důležité tam kde jde o interakci jedinou

Příklad 1: síly mezi rovinami grafitu

Příklad 2: síly mezi molekulami tvořícími pevnou látku (molecular solid) - guma, vosk, ... (v.t. níže)

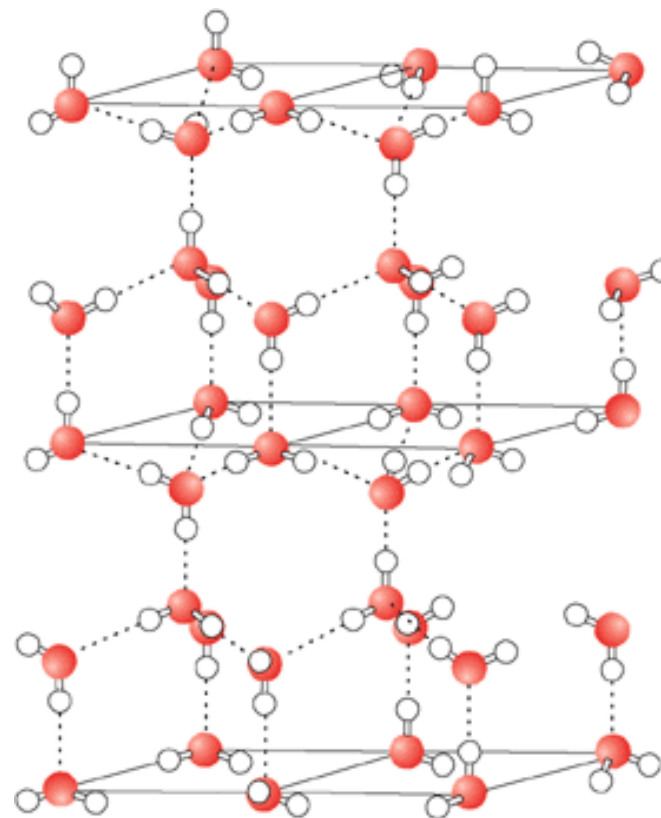
Vodíkové vazby (můstky)

Elektrostatická síla mezi kationtem H a aniontem jiné molekuly

Většinou slabé (jsou výjimky)

Příklad 1: síly mezi molekulami H_2O v ledu - viz obrázek

Příklad 2: organická chemie



Vodíkové vazby (můstky)

anomálie vody

O má vysokou elektronegativitu, mezi molekulami H_2O proto působí silné H vazby



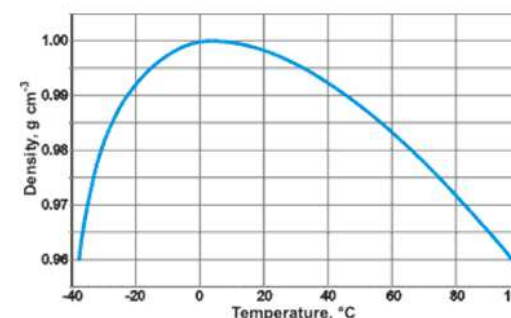
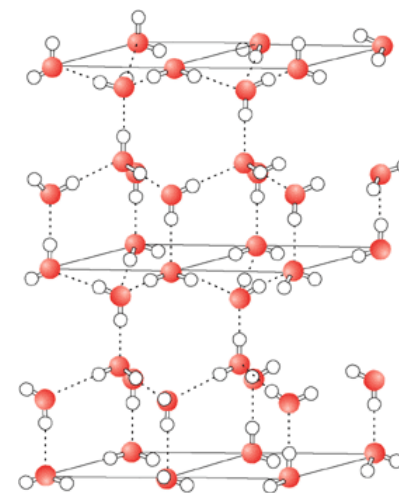
molekuly ledu vyžadují tetrahedrání koordinaci (jedna vazba od každého H, dvě od O): méně těsné uspořádání než v kapalně vodě



po roztátí se ustaví optimálnější koord. číslo 3.4 (dokonce nižší než 4.0 - nejde o kuličky) a stoupne hustota (podobně jako u materiálů tetrahedrálně koordinovaných kvůli kovalentním vazbám, např. Si), pak se projeví T roztažnost



teplotní závislost hustoty má maximum (4°C - teplota u dna pod ledem)

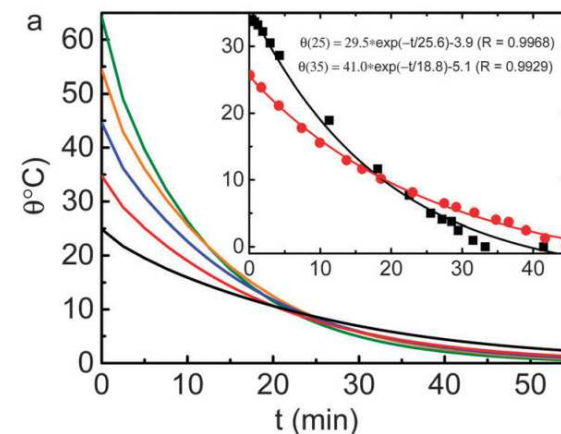


Vodíkové vazby (můstky)

Mpembův jev

Horká voda zmrzne za stejných podmínek **dříve** než studená voda (již Aristoteles)

Součást vysvětlení v citovaném článku: horká voda neuloží energii do prodloužení všech vazeb (jako jiné materiály), ale do prodloužení vodíkových vazeb mezi molekulami a zkrácení kovalentních vazeb v molekulách. Modelování současného uvolnění takovýchto "pružin" ukazuje paměťový efekt - rychlejší uvolňování energie (na dané teplotě) pro vyšší počáteční teplotu ("deformovanější pružiny").



PCCP

PAPER

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2014, 16, 22995

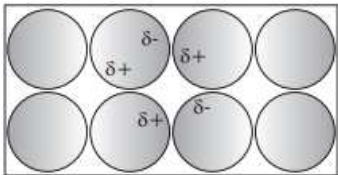

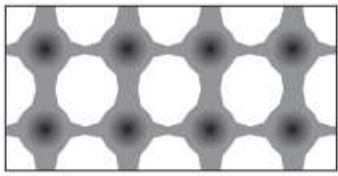
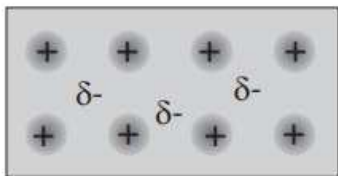
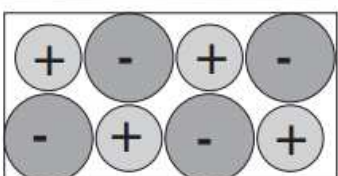
**Hydrogen-bond memory and water-skin
supersolidity resolving the Mpemba paradox**

Xi Zhang,^{a,b} Yongli Huang,^{a,c} Zengsheng Ma,^c Yichun Zhou,^c Ji Zhou,^d
Weitao Zheng,^e Qing Jiang^a and Chang Q. Sun^{†a*}



View Article Online
View Journal | View Issue

Mechanismy vazeb - grafické shrnutí

Type	Schematic	Cohesive Energy	Examples
Van der Waals		Very weak: 1-10 meV	Noble Gases (Ar, Ne, etc), Liquid O ₂
H bonding		Weak: 0.1-0.5 eV	Water, Ice, Proteins
Covalent		Strong: ≤11 eV (molecules) ≤8 eV (solids)	C (graphite, diamond), Si
Metallic		Strong: ≤9 eV	Na, Al, Transition Metals
Ionic		Strong: ≤8 eV	NaCl; NaBr, KI

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

V prvním přiblížení: teplota tavení roste s vazebnou energií (na jeden atom, nikoliv na jednu vazbu $\Rightarrow \times$ koord. číslo).

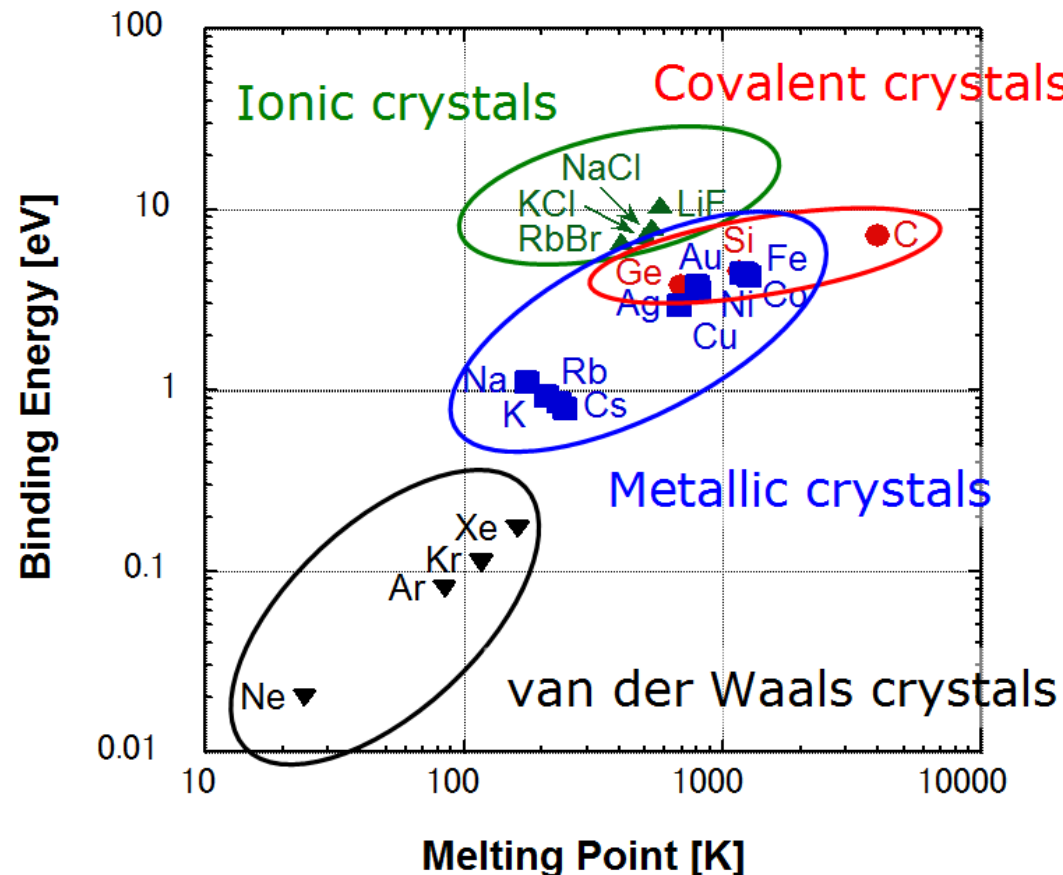
- ionic: velmi vysoká vazebná energie
- covalent: vysoká vazebná energie
- metallic: nízká energie na 1 vazbu, ale vysoké koord. číslo
- van der Waals: velmi nízká energie

V druhém přiblížení: jde o rozdíl energií v pevném a v kapalném stavu. V kapalině není dodržena směrovost vazeb \Rightarrow kovalentní materiály (které směrovost vyžadují) se mohou tavit při vyšší teplotě než naznačuje vazebná energie. Grafit se netaví vůbec a raději vydrží v pevném stavu až do sublimace ($>3500\text{ }^{\circ}\text{C}$).

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

V prvním přiblížení: teplota tavení roste s vazebnou energií

V druhém přiblížení: jde o rozdíl energií v pevném a v kapalném stavu. Grafit se netaví vůbec (sublimace $>3500\text{ }^{\circ}\text{C}$).



v.t. cvičení
příklad 6 (teplota tání stříbra)

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

U kovů jde o počet elektronů držících atomy pohromadě

- poslední 2 sloupce přechodových kovů se zcela zaplněným 'd' orbitalem (**Au, Ag, Hg, ...**) nebo kovy zcela bez valenčních 'd' elektronů (**In, Sn, Li, Na, ...**) mají proto nízkou teplotu tavení (v.t. nízká reaktivita - a proto oblíbenost - zlata a stříbra)
- kovy kde se elektrony z částečně zaplněného 'd' orbitalu na reaktivitě ochotně podílejí (**Cr, Mo, W, ...** ; včetně částečně kovalentního charakteru vazeb) mají vysokou teplotu tavení

Některé prvky (fosfor, síra) máme zafixované jako kovalentní, ale teploty tavení mají nízké (44, resp. 115 °C) - proč?

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

U kovů jde o počet elektronů držících atomy pohromadě

- poslední 2 sloupce přechodových kovů se zcela zaplněným 'd' orbitalem (**Au, Ag, Hg, ...**) nebo kovy zcela bez valenčních 'd' elektronů (**In, Sn, Li, Na, ...**) mají proto nízkou teplotu tavení (v.t. nízká reaktivita - a proto oblíbenost - zlata a stříbra)
- kovy kde se elektrony z částečně zaplněného 'd' orbitalu na reaktivitě ochotně podílejí (**Cr, Mo, W, ...** ; včetně částečně kovalentního charakteru vazeb) mají vysokou teplotu tavení

Některé prvky (fosfor, síra) máme zafixované jako kovalentní, ale teploty tavení mají nízké (44, resp. 115 °C) - proč?

Nejde o nekonečnou síť kovalentních vazeb (jako u Si nebo C), ale o další příklady molecular solids. Molekuly P_4 , resp. S_8 jsou navzájem drženy jen van der Waalsovými vazbami.

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

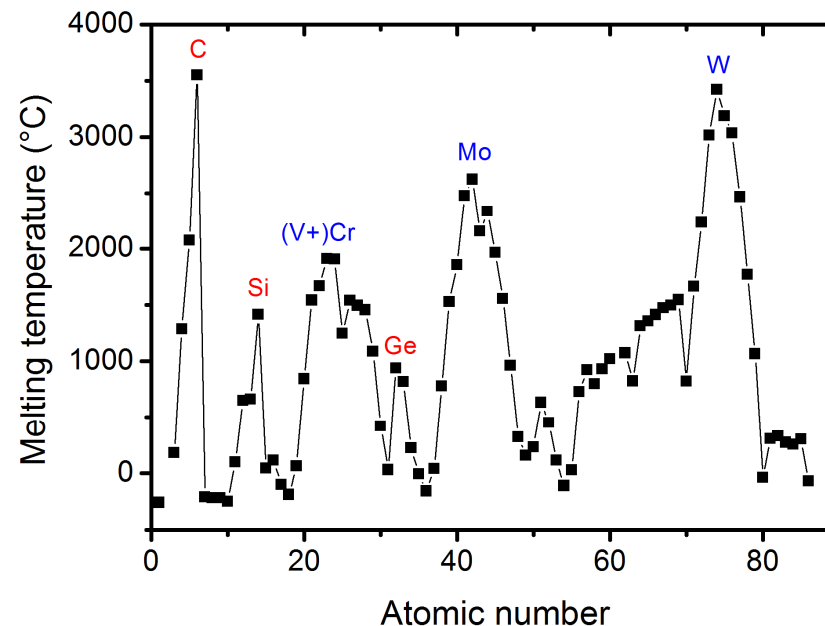
Totéž v grafické podobě

Lokální maxima pro C, Si, Ge
⇔ silné kovalentní vazby

Lokální maxima pro Cr, Mo, W
(val. konfigurace $nd^5.[n+1]s^1$)
⇔ d-pás je zaplněn právě z poloviny (5 z 10)

⇔ maximální příspěvek d-elektronů k (relativně kovalentním) vazbám

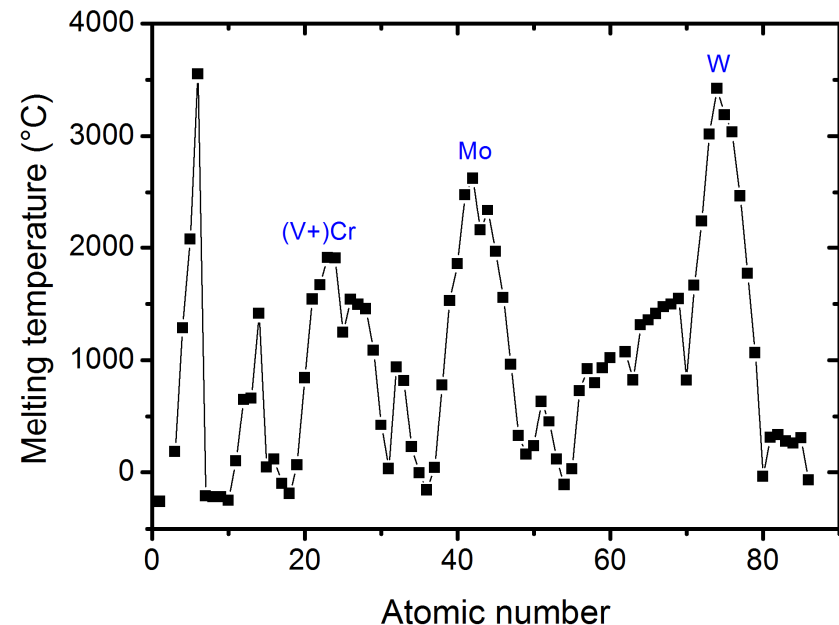
Nezaměňovat elektronovou konfiguraci materiálu (projekci molekulárních orbitalů na atomární) a izolovaného atomu



1 IA H 1.008																	18 VIIIA Ar 39.948																								
2 He 4.003																	19 K 39.098																								
3 Li 6.941	4 Be 9.012															20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.971	35 Br 79.904	36 Kr 83.798									
11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.06	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948																	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.414	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.63	33 As 74.922	34 Se 78.971	35 Br 79.904	36 Kr 83.798	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.414	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29						
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.414	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.760	52 Te 127.6	53 I 126.905	54 Xe 131.29	55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.225	78 Pt 195.084	79 Au 196.967	80 Hg 200.592	81 Tl 204.387	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]						
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57-71 Lanthanides	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.225	78 Pt 195.084	79 Au 196.967	80 Hg 200.592	81 Tl 204.387	82 Pb 207.2	83 Bi 208.980	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Actinides	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Uut [288]	116 Uup [294]	117 Uus [293]	118 Uuo [294]						
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Actinides	104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [265]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Uut [288]	116 Uup [294]	117 Uus [293]	118 Uuo [294]																								

K vlivu druhu vazby na teplotu tavení

Se silnými vazbami související aplikace: přidávání Mo nebo W do dělových hlavních (dostřel), pancířů, střel, apod.
⇒ strategická surovina



Hora Bartlett v Coloradu, USA: své době hlavní světový zdroj molybdenu. Během WW1 těžba v prozatím-neutrálních USA německou firmou American Metal (pobočka Metallgesellschaft AG ;-)) a pašování do Německa

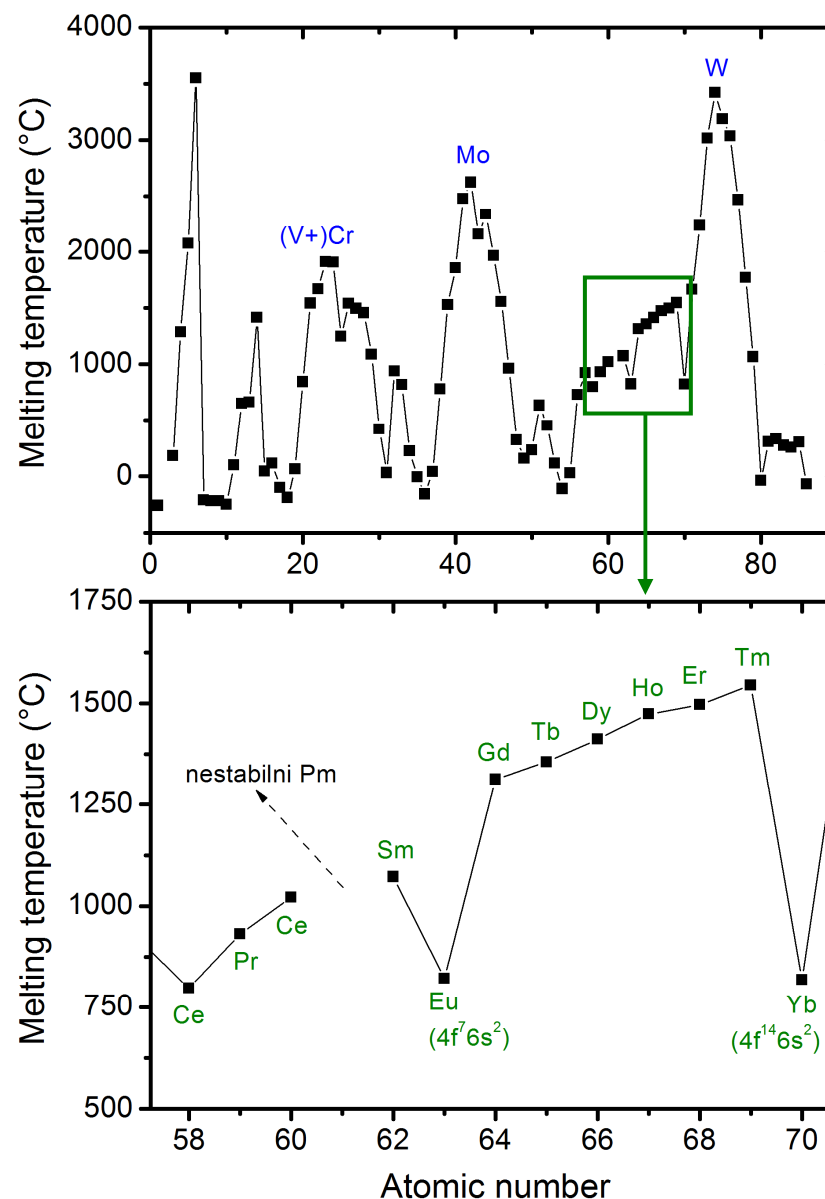


Pravidlo však nejde extrapolovat

f-elektrony jsou blízko jader atomů \Rightarrow ke kovalentním vazbám nepřispívají bez ohledu na svůj počet

Z poloviny (7/14) plný f-pás je navíc energeticky výhodný, atom si proto tyto elektrony hlídá a neumožní jim přispět ani ke kovovým vazbám

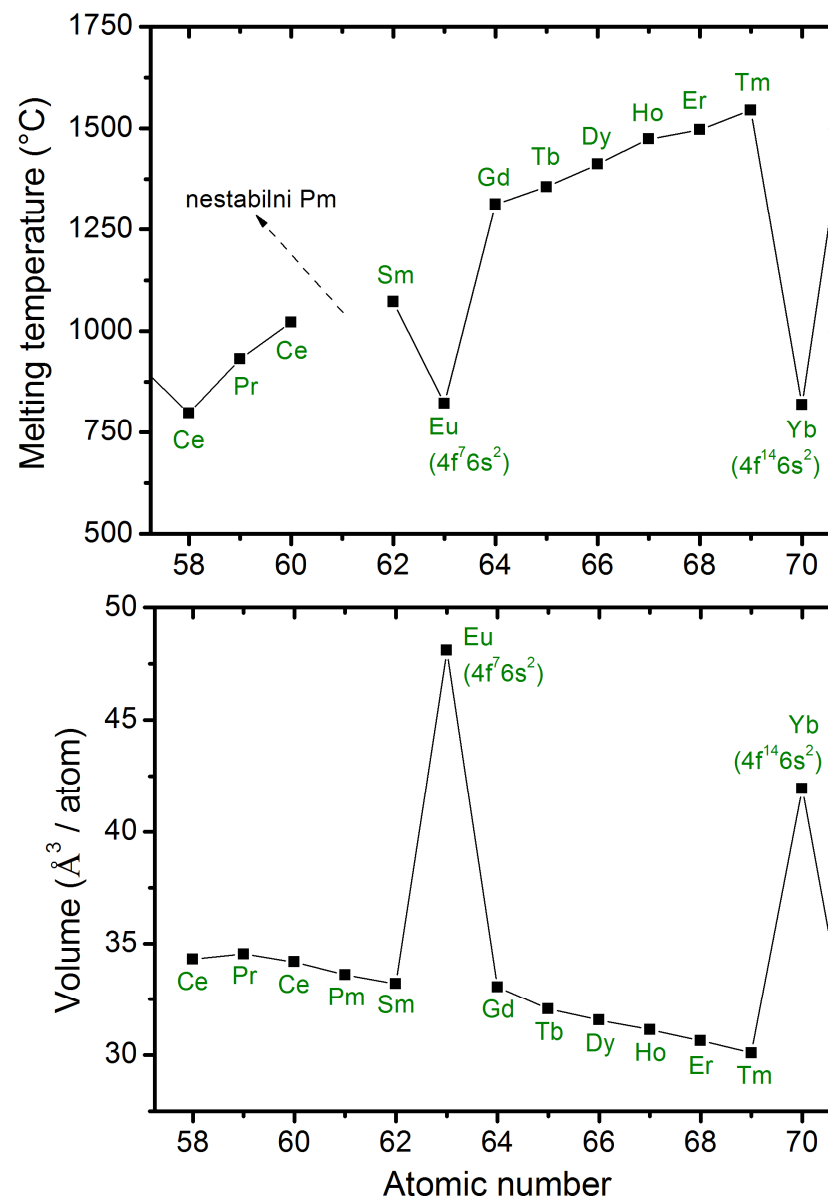
\Rightarrow minimum nejen pro 14 f-elektronů (Yb; obdoba d-prvků jako je Hg), ale i pro 7 f-elektronů (Eu; **naopak než u d-prvků jako je W**)



Pravidlo však nejde extrapolovat

Slabší kovové vazby mezi kationty Eu a Yb (a větší objem těchto kationtů, protože u sebe mají více elektronů)

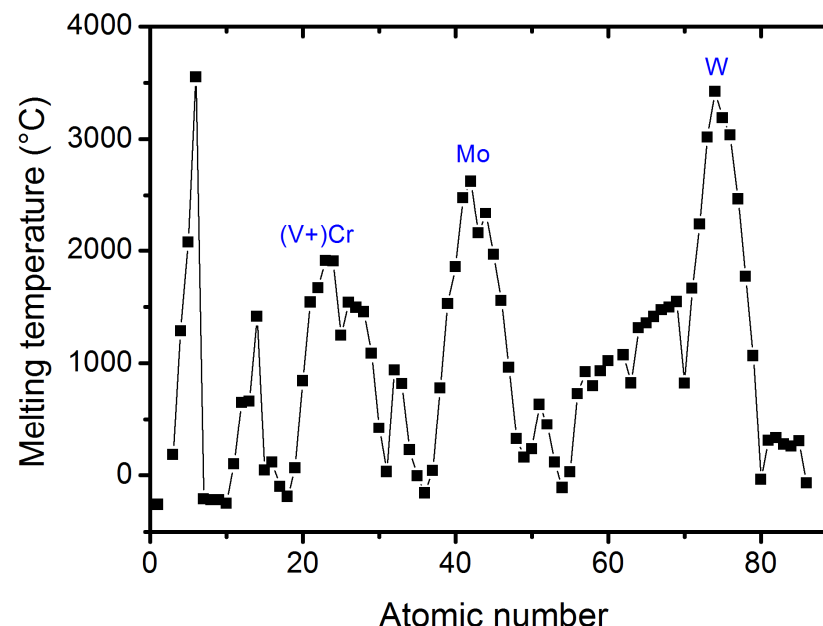
⇒ nejen lokální minimum teploty tavení, ale také lokální minimum atomární hustoty (lokální maximum objemu na jeden atom)



Role čísla řádky (velikosti atomů)

Minulé slidy: lokální maxima pro Cr, Mo, W
 \Leftrightarrow maximální příspěvek d-elektronů k (relativně kovalentním) vazbám

Tolik pokud jde o rozdíly mezi sloupci periodické tabulky. Zároveň je vidět, že teplota tavení (\Leftrightarrow síla kovalentních vazeb) roste s číslem řádky (prvky kolem Cr \rightarrow kolem Mo \rightarrow kolem W). Čím to?

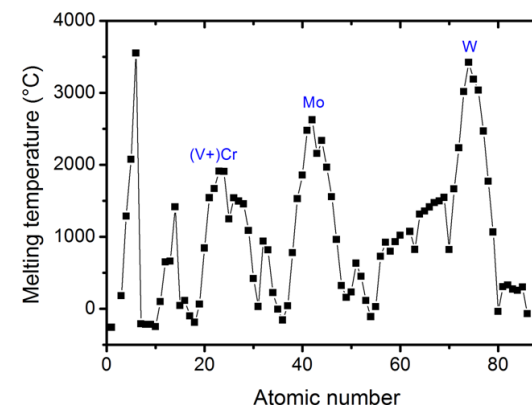


Role čísla řádky (velikosti atomů)

Síla kovalentních vazeb roste s číslem řádky



Záleží také na velikosti atomů.



Pro vyšší číslo řádky se valenční d-orbitaly přechodových kovů více překrývají a do větší míry vytvoří kovalentní vazbu (\Rightarrow spárované spiny \Rightarrow nemagnetické materiály).

Pro nižší číslo řádky se orbitaly tolik nepřekrývají \Rightarrow interagují jen slabě \Rightarrow elektrony nemusí skončit ve stejném kovalentním bonding orbitalu (\Rightarrow mohou si vybrat spin \Rightarrow magnetismus).

(Podrobnosti k magnetismu viz kapitola 14)

Role čísla řádky (velikosti atomů)

Obr. k minulému slidu: prostor pro magnetismus je proto v prvním řádku d-prvků + v prvním / jediném řádku f-prvků

Antiferromagnetic: Cr, Mn (pod RT), Ce-Tm kromě Gd a nestabilního Pm (pod RT)

Ferromagnetic: Fe, Co, Ni, Gd (na hranici RT), Tb-Tm (pod RT)

1 IA H Hydrogen 1.008																	18 VIIA He Helium 4.003																													
3 Li Lithium 6.941	4 IIA Be Beryllium 9.012																	2 He Helium 4.003																												
11 Na Sodium 22.990	12 IIA Mg Magnesium 24.305	13 IIIB Al Aluminum 26.982	14 IVB Si Silicon 28.086	15 VB P Phosphorus 30.974	16 VIB S Sulfur 32.065	17 VIIB Cl Chlorine 35.453	18 VIIA Ar Argon 39.948											19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.96	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80											
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29											55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	Lanthanide Series																71 Lu Lutetium 174.967
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	Actinide Series																103 Lr Lawrencium 262																												

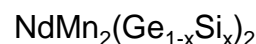
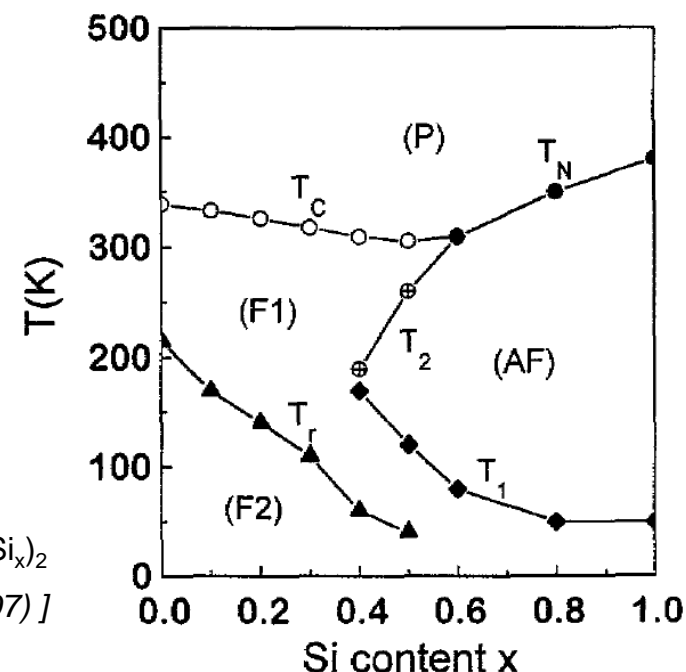
Role čísla řádky (velikosti atomů)

Obr. k minulému slidu: prostor pro magnetismus je proto v prvním řádku d-prvků + v prvním / jediném řádku f-prvků

Antiferromagnetic: Cr, Mn (pod RT), Ce-Tm kromě Gd a nestabilního Pm (pod RT)

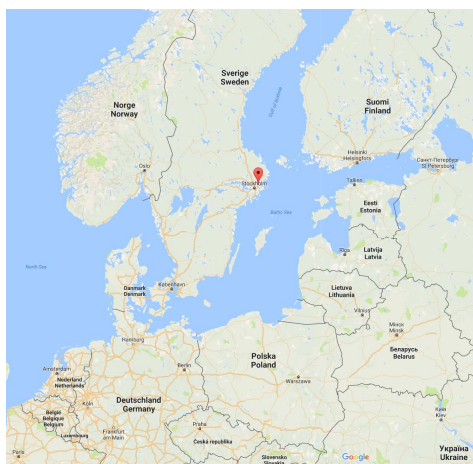
Ferromagnetic: Fe, Co, Ni, Gd (na hranici RT), Tb-Tm (pod RT)

U víceprvkových materiálů je situace složitější: magnetické momenty (nespárované spiny) jsou i tam asociovány s výše uvedenými prvky, ale jejich velikost závisí na celkovém složení & struktuře



[Y. Wang et al, J. Alloy. Compd. 257, 19 (1997)]

Kde si mnoho uvedených prvků připomenout: mapa vesnice Ytterby

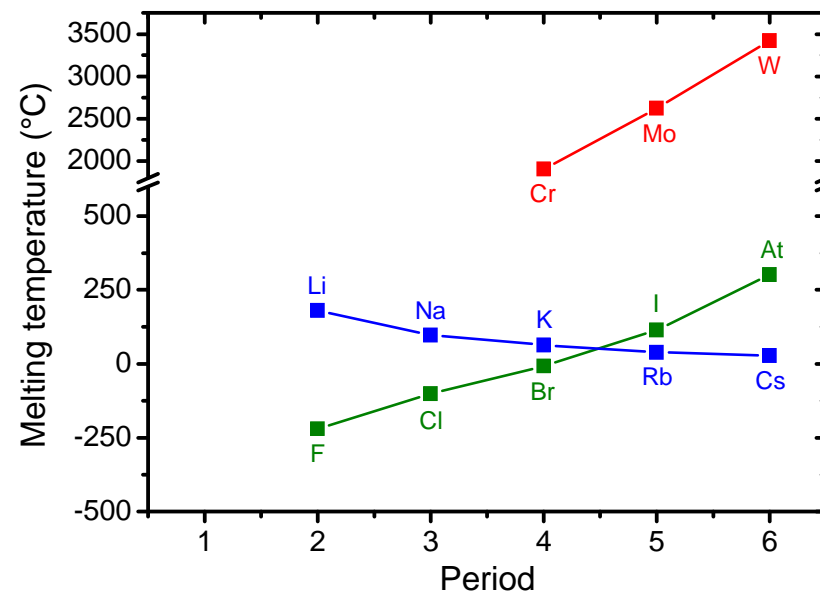


Role čísla řádky (velikosti atomů)

VIB (Cr, Mo, W): směrem dolů **roste** teplota tavení (viz výše: větší atomy \Leftrightarrow vazby jsou méně kovové a více **kovalentní**)

IA (Li, Na, K, ...): směrem dolů **klesá** teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow **kovové** vazby realizované stejným počtem s-el. jsou slabší)

VIIA (F, Cl, Br, ...): směrem dolů **roste** teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow **van der Waals.** vazby mezi polarizovatelnějšími molekulami F_2 , Cl_2 , atd., jsou silnější)



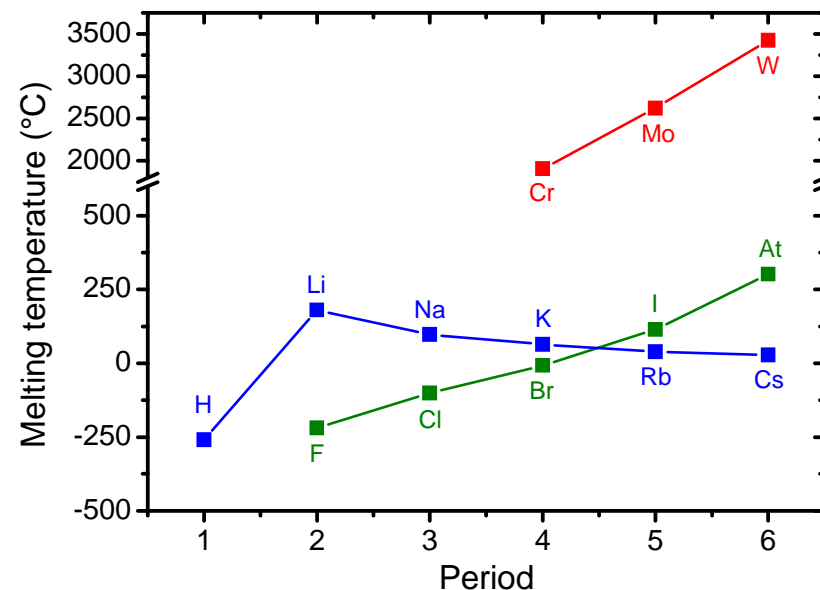
1 1A H 1.008																	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
2 2A He 4.003																	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
3 3A Li 6.941	4 4A Be 9.012															13 III Al 26.982	14 4A C 12.011	15 5A N 14.007	16 6A O 15.999	17 7A F 18.998	18 VIII Ar 39.948																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																												
5 5A Na 22.990	6 6A Mg 24.305	7 7A Al 26.982	8 8A Si 28.086	9 9A P 30.974	10 10A S 32.06	11 11A Cl 35.453	12 12A Ar 39.948	13 3B K 39.098	14 4B Ca 40.078	15 5B Sc 44.956	16 6B Ti 47.88	17 7B V 50.942	18 8B Cr 51.996	19 9B Mn 54.938	20 10B Fe 55.845	21 11B Co 58.933	22 12B Ni 58.693	23 13B Cu 63.546	24 14B Zn 65.38	25 15B Ga 69.723	26 16B Ge 72.631	27 17B As 74.922	28 18B Se 78.971	29 19B Br 79.904	30 20B Kr 83.798																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																								
31 3A Rb 85.468	32 4A Sr 87.62	33 5A Y 88.906	34 6A Zr 91.224	35 7A Nb 92.906	36 8A Mo 95.94	37 9A Tc 98.906	38 10A Ru 101.07	39 11A Rh 102.906	40 12A Pd 106.42	41 13A Ag 107.868	42 14A Cd 112.414	43 15A In 114.818	44 16A Sn 118.710	45 17A Sb 121.76	46 18A Te 127.6	47 19A I 126.905	48 20A Xe 131.29	49 3A Cs 132.905	50 4A Ba 137.327	51 5A La 138.905	52 6A Ce 140.12	53 7A Pr 140.908	54 8A Nd 144.24	55 9A Pm 144.913	56 10A Sm 150.36	57 11A Eu 151.964	58 12A Gd 157.25	59 13A Tb 158.925	60 14A Dy 162.50	61 15A Ho 164.930	62 16A Er 167.26	63 17A Tm 168.933	64 18A Yb 173.054	65 19A Lu 174.967	66 20A Hf 178.49	67 21A Ta 180.948	68 22A W 183.84	69 23A Re 186.207	70 24A Os 190.23	71 25A Ir 192.225	72 26A Pt 195.084	73 27A Au 196.967	74 28A Hg 200.59	75 29A Tl 204.384	76 30A Pb 207.2	77 31A Bi 208.980	78 32A Po [209]	79 33A At [210]	80 34A Rn 222.018																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																
81 3A Fr [223]	82 4A Ra 226.025	83 5A Ac [227]	84 6A Th 232.038	85 7A Pa 231.036	86 8A U 238.029	87 9A Np 237.048	88 10A Pu 244.064	89 11A Am 243.061	90 12A Cm 247.070	91 13A Bk 247.070	92 14A Cf 251.08	93 15A Es 252.083	94 16A Fm 257.10	95 17A Md 258.10	96 18A No 259.10	97 19A Lr 260.10	98 20A 101 [261]	99 21A 102 [262]	100 22A 103 [263]	101 23A 104 [264]	102 24A 105 [265]	103 25A 106 [266]	104 26A 107 [267]	105 27A 108 [268]	106 28A 109 [269]	107 29A 110 [270]	108 30A 111 [271]	109 31A 112 [272]	110 32A 113 [273]	111 33A 114 [274]	112 34A 115 [275]	113 35A 116 [276]	114 36A 117 [277]	115 37A 118 [278]	116 38A 119 [279]	117 39A 120 [280]	118 40A 121 [281]	119 41A 122 [282]	120 42A 123 [283]	121 43A 124 [284]	122 44A 125 [285]	123 45A 126 [286]	124 46A 127 [287]	125 47A 128 [288]	126 48A 129 [289]	127 49A 130 [290]	128 50A 131 [291]	129 51A 132 [292]	130 52A 133 [293]	131 53A 134 [294]	132 54A 135 [295]	133 55A 136 [296]	134 56A 137 [297]	135 57A 138 [298]	136 58A 139 [299]	137 59A 140 [300]	138 60A 141 [301]	139 61A 142 [302]	140 62A 143 [303]	141 63A 144 [304]	142 64A 145 [305]	143 65A 146 [306]	144 66A 147 [307]	145 67A 148 [308]	146 68A 149 [309]	147 69A 150 [310]	148 70A 151 [311]	149 71A 152 [312]	150 72A 153 [313]	151 73A 154 [314]	152 74A 155 [315]	153 75A 156 [316]	154 76A 157 [317]	155 77A 158 [318]	156 78A 159 [319]	157 79A 160 [320]	158 80A 161 [321]	159 81A 162 [322]	160 82A 163 [323]	161 83A 164 [324]	162 84A 165 [325]	163 85A 166 [326]	164 86A 167 [327]	165 87A 168 [328]	166 88A 169 [329]	167 89A 170 [330]	168 90A 171 [331]	169 91A 172 [332]	170 92A 173 [333]	171 93A 174 [334]	172 94A 175 [335]	173 95A 176 [336]	174 96A 177 [337]	175 97A 178 [338]	176 98A 179 [339]	177 99A 180 [340]	178 100A 181 [341]	179 101A 182 [342]	180 102A 183 [343]	181 103A 184 [344]	182 104A 185 [345]	183 105A 186 [346]	184 106A 187 [347]	185 107A 188 [348]	186 108A 189 [349]	187 109A 190 [350]	188 110A 191 [351]	189 111A 192 [352]	190 112A 193 [353]	191 113A 194 [354]	192 114A 195 [355]	193 115A 196 [356]	194 116A 197 [357]	195 117A 198 [358]	196 118A 199 [359]	197 119A 200 [360]	198 120A 201 [361]	199 121A 202 [362]	200 122A 203 [363]	201 123A 204 [364]	202 124A 205 [365]	203 125A 206 [366]	204 126A 207 [367]	205 127A 208 [368]	206 128A 209 [369]	207 129A 210 [370]	208 130A 211 [371]	209 131A 212 [372]	210 132A 213 [373]	211 133A 214 [374]	212 134A 215 [375]	213 135A 216 [376]	214 136A 217 [377]	215 137A 218 [378]	216 138A 219 [379]	217 139A 220 [380]	218 140A 221 [381]	219 141A 222 [382]	220 142A 223 [383]	221 143A 224 [384]	222 144A 225 [385]	223 145A 226 [386]	224 146A 227 [387]	225 147A 228 [388]	226 148A 229 [389]	227 149A 230 [390]	228 150A 231 [391]	229 151A 232 [392]	230 152A 233 [393]	231 153A 234 [394]	232 154A 235 [395]	233 155A 236 [396]	234 156A 237 [397]	235 157A 238 [398]	236 158A 239 [399]	237 159A 240 [400]	238 160A 241 [401]	239 161A 242 [402]	240 162A 243 [403]	241 163A 244 [404]	242 164A 245 [405]	243 165A 246 [406]	244 166A 247 [407]	245 167A 248 [408]	246 168A 249 [409]	247 169A 250 [410]	248 170A 251 [411]	249 171A 252 [412]	250 172A 253 [413]	251 173A 254 [414]	252 174A 255 [415]	253 175A 256 [416]	254 176A 257 [417]	255 177A 258 [418]	256 178A 259 [419]	257 179A 260 [420]	258 180A 261 [421]	259 181A 262 [422]	260 182A 263 [423]	261 183A 264 [424]	262 184A 265 [425]	263 185A 266 [426]	264 186A 267 [427]	265 187A 268 [428]	266 188A 269 [429]	267 189A 270 [430]	268 190A 271 [431]	269 191A 272 [432]	270 192A 273 [433]	271 193A 274 [434]	272 194A 275 [435]	273 195A 276 [436]	274 196A 277 [437]	275 197A 278 [438]	276 198A 279 [439]	277 199A 280 [440]	278 200A 281 [441]	279 201A 282 [442]	280 202A 283 [443]	281 203A 284 [444]	282 204A 285 [445]	283 205A 286 [446]	284 206A 287 [447]	285 207A 288 [448]	286 208A 289 [449]	287 209A 290 [450]	288 210A 291 [451]	289 211A 292 [452]	290 212A 293 [453]	291 213A 294 [454]	292 214A 295 [455]	293 215A 296 [456]	294 216A 297 [457]	295 217A 298 [458]	296 218A 299 [459]	297 219A 300 [460]	298 220A 301 [461]	299 221A 302 [462]	300 222A 303 [463]	301 223A 304 [464]	302 224A 305 [465]	303 225A 306 [466]	304 226A 307 [467]	305 227A 308 [468]	306 228A 309 [469]	307 229A 310 [470]	308 230A 311 [471]	309 231A 312 [472]	310 232A 313 [473]	311 233A 314 [474]	312 234A 315 [475]	313 235A 316 [476]	314 236A 317 [477]	315 237A 318 [478]	316 238A 319 [479]	317 239A 320 [480]	318 240A 321 [481]	319 241A 322 [482]	320 242A 323 [483]	321 243A 324 [484]	322 244A 325 [485]	323 245A 326 [486]	324 246A 327 [487]	325 247A 328 [488]	326 248A 329 [489]	327 249A 330 [490]	328 250A 331 [491]	329 251A 332 [492]	330 252A 333 [493]	331 253A 334 [494]	332 254A 335 [495]	333 255A 336 [496]	334 256A 337 [497]	335 257A 338 [498]	336 258A 339 [499]	337 259A 340 [500]	338 260A 341 [501]	339 261A 342 [502]	340 262A 343 [503]	341 263A 344 [504]	342 264A 345 [505]	343 265A 346 [506]	344 266A 347 [507]	345 267A 348 [508]	346 268A 349 [509]	347 269A 350 [510]	348 270A 351 [511]	349 271A 352 [512]	350 272A 353 [513]	351 273A 354 [514]	352 274A 355 [515]	353 275A 356 [516]	354 276A 357 [517]	355 277A 358 [518]	356 278A 359 [519]	357 279A 360 [520]	358 280A 361 [521]	359 281A 362 [522]	360 282A 363 [523]	361 283A 364 [524]	362 284A 365 [525]	363 285A 366 [526]	364 286A 367 [527]	365 287A 368 [528]	366 288A 369 [529]	367 289A 370 [530]	368 290A 371 [531]	369 291A 372 [532]	370 292A 373 [533]	371 293A 374 [534]	372 294A 375 [535]	373 295A 376 [536]	374 296A 377 [537]	375 297A 378 [538]	376 298A 379 [539]	377 299A 380 [540]	378 300A 381 [541]	379 301A 382 [542]	380 302A 383 [543]	381 303A 384 [544]	382 304A 385 [545]	383 305A 386 [546]	384 306A 387 [547]	385 307A 388 [548]	386 308A 389 [549]	387 309A 390 [550]	388 310A 391 [551]	389 311A 392 [552]	390 312A 393 [553]	391 313A 394 [554]	392 314A 395 [555]	393 315A 396 [556]	394 316A 397 [557]	395 317A 398 [558]	396 318A 399 [559]	397 319A 400 [560]	398 320A 401 [561]	399 321A 402 [562]	400 322A 403 [563]	401 323A 404 [564]	402 324A 405 [565]	403 325A 406 [566]	404 326A 407 [567]	405 327A 408 [568]	406 328A 409 [569]	407 329A 410 [570]	408 330A 411 [571]	409 331A 412 [572]	410 332A 413 [573]	411 333A 414 [574]	412 334A 415 [575]	413 335A 416 [576]	414 336A 417 [577]	415 337A 418 [578]	416 338A 419 [579]	417 339A 420 [580]	418 340A 421 [581]	419 341A 422 [582]	420 342A 423 [583]	421 343A 424 [584]	422 344A 425 [585]	423 345A 426 [586]	424 346A 427 [587]	425 347A 428 [588]	426 348A 429 [589]	427 349A 430 [590]	428 350A 431 [591]	429 351A 432 [592]	430 352A 433 [593]	431 353A 434 [594]	432 354A 435 [595]	433 355A 436 [596]	434 356A 437 [597]	435 357A 438 [598]	436 358A 439 [599]	437 359A 440 [600]	438 360A 441 [601]	439 361A 442 [602]	440 362A 443 [603]	441 363A 444 [604]	442 364A 445 [605]	443 365A 446 [606]	444 366A 447 [607]	445 367A 448 [608]	446 368A 449 [609]	447 369A 450 [610]	448 370A 451 [611]	449 371A 452 [612]	450 372A 453 [613]	451 373A 454 [614]	452 374A 455 [615]	453 375A 456 [616]	454 376A 457 [617]	455 377A 458 [618]	456 378A 459 [619]	457 379A 460 [620]	458 380A 461 [621]	459 381A 462 [622]	460 382A 463 [623]	461 383A 464 [624]	462 384A 465 [625]	463 385A 466 [626]	464 386A 467 [627]	465 387A 468 [628]	466 388A 469 [629]	467 389A 470 [630]	468 390A 471 [631]	469 391A 472 [632]	470 392A 473 [633]	471 393A 474 [634]	472 394A 475 [635]	473 395A 476 [636]	474 396A 477 [637]	475 397A 478 [638]	476 398A 479 [639]	477 399A 480 [640]	478 400A 481 [641]	479 401A 482 [642]	480 402A 483 [643]	481 403A 484 [644]	482 404A 485 [645]	483 405A 486 [646]	484 406A 487 [647]	485 407A 488 [648]	486 408A 489 [649]	487 409A 490 [650]	488 410A 491 [651]	489 411A 492 [652]	490 412A 493 [653]	491 413A 494 [654]	492 414A 495 [655]	493 415A 496 [656]	494 416A 497 [657]	495 417A 498 [658]	496 418A 499 [659]	497 419A 500 [660]	498 420A 501 [661

Vodík

IA (Li, Na, K, ...): směrem dolů klesá teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow kovové vazby realizované stejným počtem s-el. jsou slabší)

VIIA (F, Cl, Br, ...): směrem dolů roste teplota tavení (větší atomy \Leftrightarrow van der Waals. vazby mezi polarizovatelnějšími molekulami F_2 , Cl_2 , atd., jsou silnější)

Proč je tedy H výjimkou?

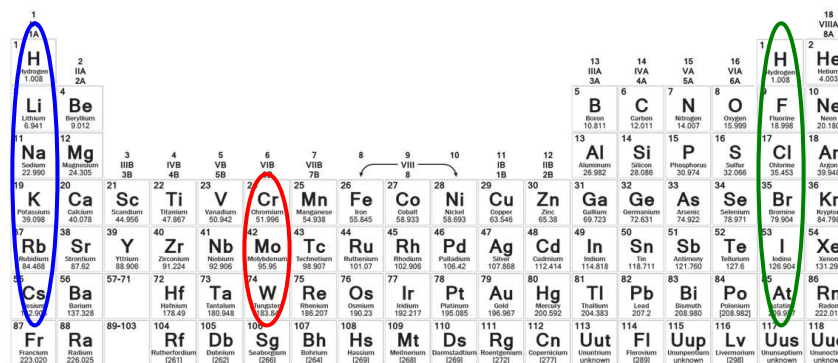
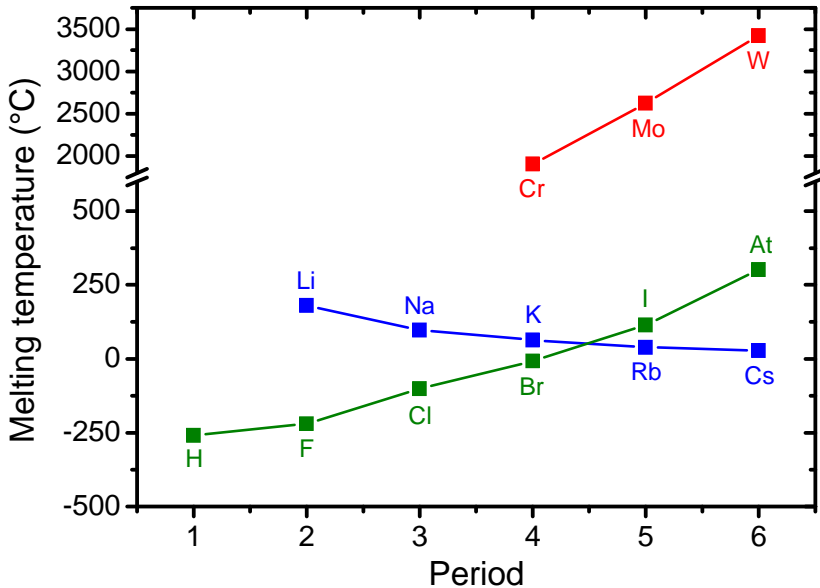


1 H Hydrogen 1.008																	18 VIII Ar Argon 39.948	
2 He Helium 4.003																	19 K Potassium 39.098	
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012															20 Ca Calcium 40.078		
5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180											21 Sc Scandium 44.956		
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948											22 Ti Titanium 47.887
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.198	
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29	
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanides		72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.225	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon 222.018
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides		104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uu Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Uus Ununseptium [294]	118 Uuo Ununoctium [294]

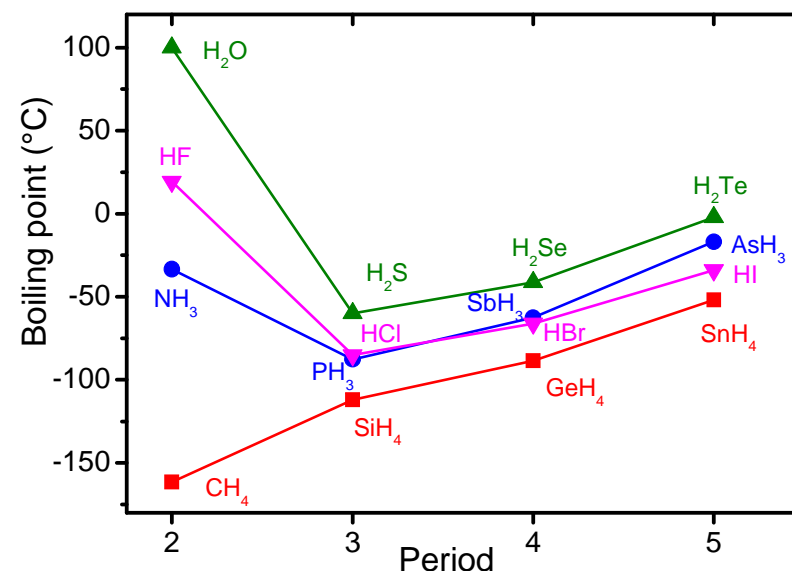
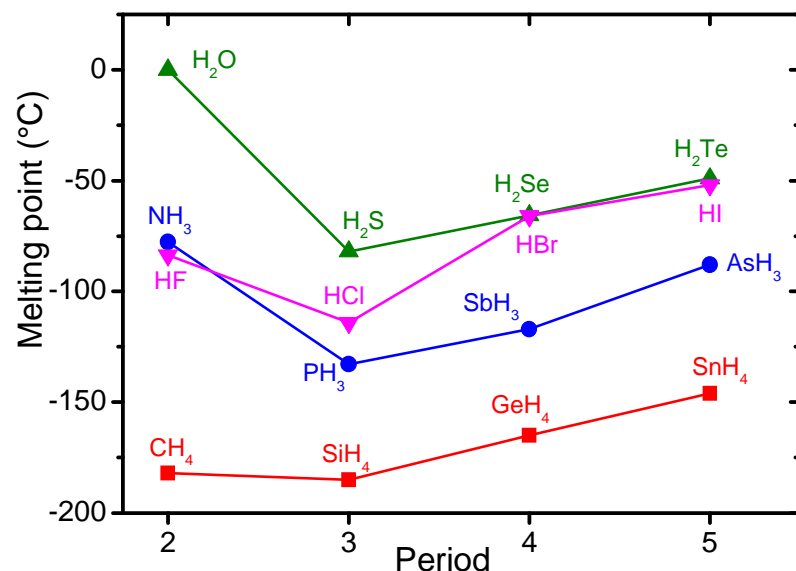
Vodík

Proč je tedy H výjimkou?

Protože má obsazeno 1 ze 2 míst v dané slupce, tj. vodíku jeden elektron zároveň chybí i přebývá a H patří zároveň do sloupce IA i VIIA ... z tohoto hlediska spíše VIIA



Role čísla řádky - molecular solids



Centrální atom v ekvivalentních molekulách je z nižšího řádku tabulky
 \Rightarrow roste teplota tavení & varu - proč?

NH_3 , H_2O , HF jsou výjimkou - proč?

CH_4 je výjimkou méně (t. tavení) nebo vůbec (t. varu) - proč?

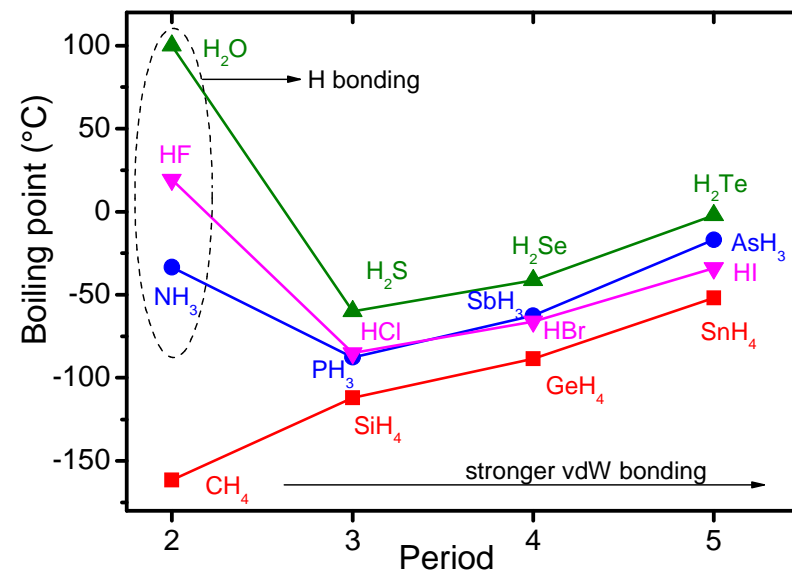
Periodic table showing the periodicity of the central atom in the molecular solids. The groups 14, 15, and 16 are highlighted, corresponding to the elements in the graphs. The elements are arranged in groups 14, 15, and 16, with their atomic numbers and symbols.

Role čísla řádky - molecular solids

Růst velikosti centrálního atomu v jinak ekvivalentních molekulách (rostoucí číslo řádku tabulky) \Rightarrow rostou van der Waalsovy síly (větší dipól má větší dipólový moment) \Rightarrow roste t. tavení & varu

Molekuly z 2. řádku periodické tabulky (NH_3 , H_2O , HF) jsou výjimkou: stabilita je zvýšena kvůli silným vodíkovým vazbám

Molekula CH_4 výjimkou není: C nemá (na rozdíl od N, O, F) lonepairs, náboj aniontu je tedy méně lokalizovaný a H vazby slabší



Grafit

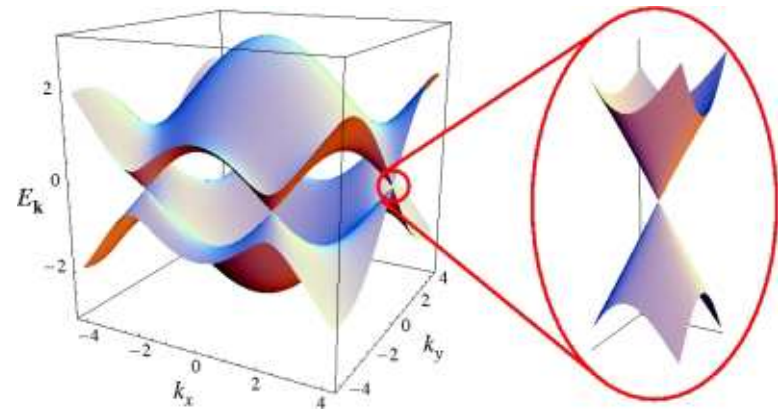
(a grafen a odvozené materiály - jde o rovinu šestiúhelníků, nikoliv o van der Waalsovy vazby kolmo na ně)

Máme jej zafixováme jako kovalentní materiál, ovšem každý čtvrtý valenční elektron je delokalizovaný

Ke 3 kovalentním vazbám se tedy přidává 4. kovová (která k celkové síle vazeb příliš nepřispívá, proto se zjednodušeně mluví o tom že šestiúhelníky jsou vázány kovalentně)

Stačí to však ke splnění jedné charakteristiky kovové vazby (delokalizace) \Rightarrow rovnoběžně s šestiúhelníky el. vodivost

Hraniční případ i z hlediska elektronové struktury: valenční a vodivostní pás se nepřekrývají, ale v jednom bodě dotýkají.



Smíšený charakter vazeb

(shrnutí vybraných příkladů - mnoho je již uvedeno výše)

Grafit: 3 z 4 elektronů tvoří kovalentní kostru, čtvrtý delokalizovaný elektron zajišťuje kovový charakter

Kovy: d-elektrony (pokud jsou přítomny) tvoří relativně kovalentní kostru, s- (po hybridizaci sp-) elektrony jsou delokalizované a zajišťují / zesilují kovový charakter. Obdobný smíšený charakter i pro **vodivé materiály** jako je TiN.

SiO₂: převážně kovalentní (koordinační čísla odpovídají počtu dvojic dostupných valenčních elektronů), kvůli vysoké elektronegativitě O nezanedbatelně iontový (včetně iontových vazeb mezi rovinami ve slídě nebo vlákny v azbestu)

Oxidy kovů (TiO₂, ZrO₂, ...): převážně iontový charakter (vyšší koordinační čísla než je počet dvojic valenčních elektronů)

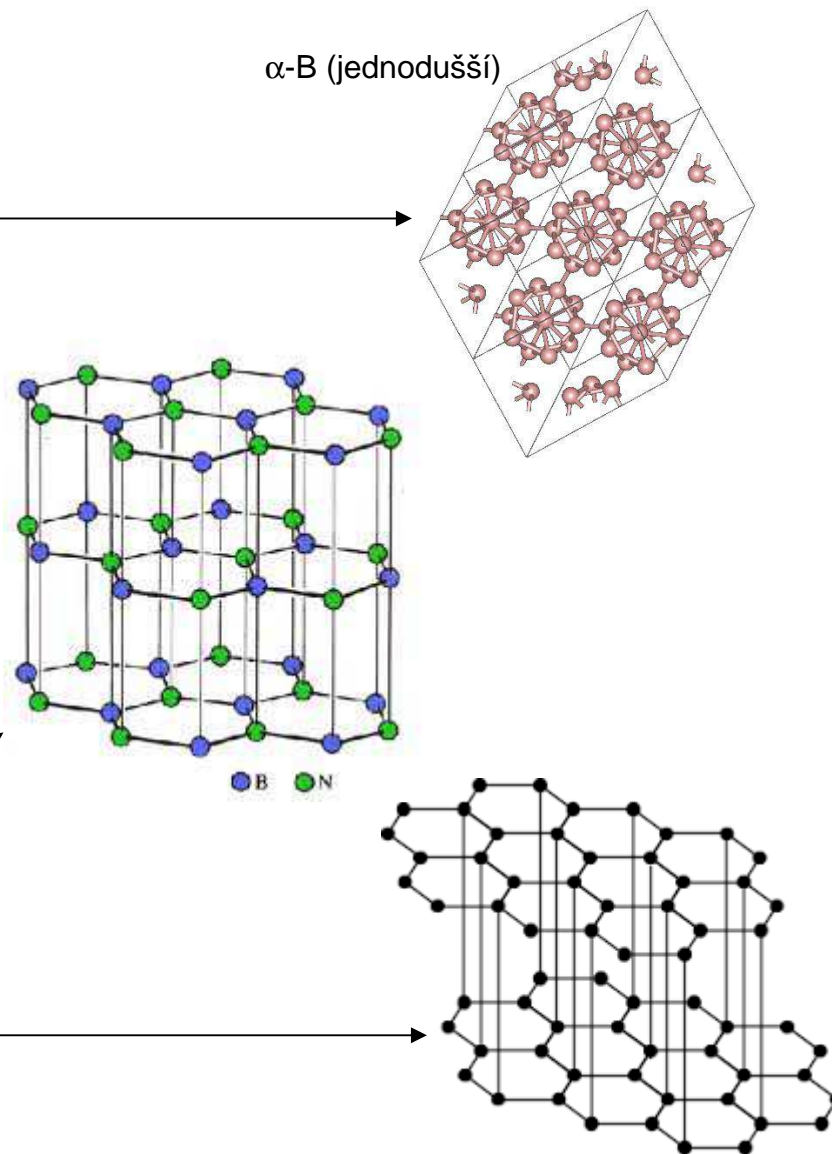
Smíšený charakter vazeb

(shrnutí vybraných příkladů - mnoho je již uvedeno výše)

Bor (α a β): dvacetistěny B_{12}
v nichž má B koordinační číslo 5
(ale jen 3 valenční elektrony)
- charakter vazeb má nejbližže
velmi slabým kovalentním; mezi
 B_{12} obyčejné kovalentní vazby

h-BN: zde nejsou vazby mezi
rovinami šestiúhelníků jen van
der Waalsovy, ale i iontové.
Roviny BN se proto nastaví tak,
aby byly B^+ a N^- nad sebou
(u grafitu jsou roviny C o
mřížkovou konstantu posunuté)

α -B (jednodušší)



Lonepairs

Ne všechny valenční elektrony se ochotně účastní vazeb.
U zaplněných slupek nebo orbitalů (noble gases, noble metals zmíněné výše) je to jasné. Týká se to ale i dalších.

Kyslík (H_2O , $\text{O}=\text{O}$, SiO_2 , ...):

- 6 valenčních elektronů celkem
 - 4 elektrony vytvoří 2 lonepairs
 - 2 vazebné elektrony
- včetně 2 elektronů dodaných vázanými atomy jich s kyslíkem interaguje ideálních 8 (zaplněná slupka)

Dusík (NH_3 , $\text{N}\equiv\text{N}$, Si_3N_4 , ...):

- 5 valenčních elektronů celkem
 - 2 elektrony vytvoří 1 lonepair
 - 3 vazebné elektrony
- včetně 3 elektronů dodaných vázanými atomy je jich opět 8

3) Kmity a tepelné vlastnosti

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Vibrace mřížky

nejprve připomenutí co to je reciproký prostor

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek - o to teď nejde)

Zdefinujme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ kde n_{1-3} jsou celá čísla

V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ kde $\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.

Zdefinujme obecný vektor reciproké mříže

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$$

$$\text{Platí } \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2 + n_3 \cdot m_3) \Rightarrow e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$$

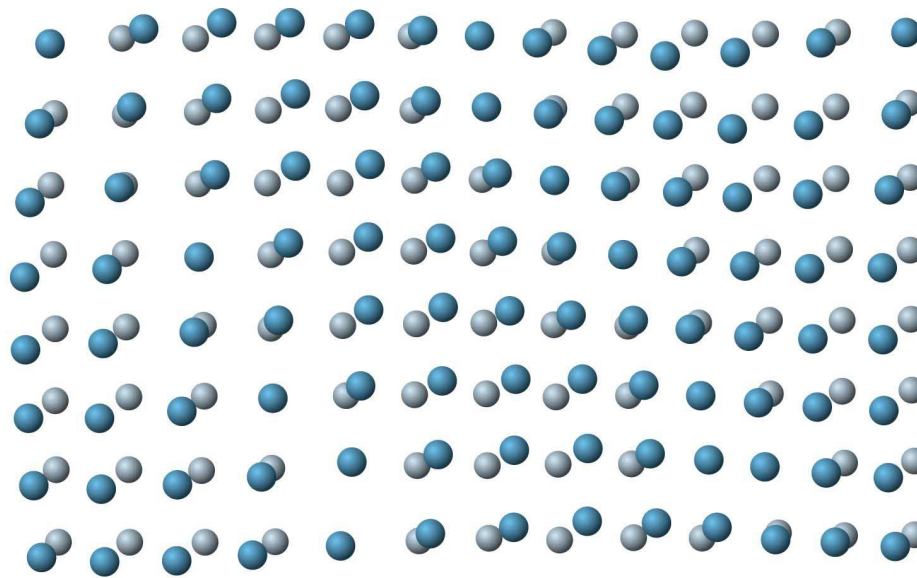
Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Fonon

Kvazičástice, popisující vlnu o (úhlové) frekvenci ω
a vlnovém vektoru \mathbf{k} šířící se krystalem

Energie $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ se zachovává

Kvazihybnost $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ se zachovává až na vektor
(crystal momentum) reciproké mříže \mathbf{G}



- Normal lattice positions for atoms
- Positions displaced because of vibrations

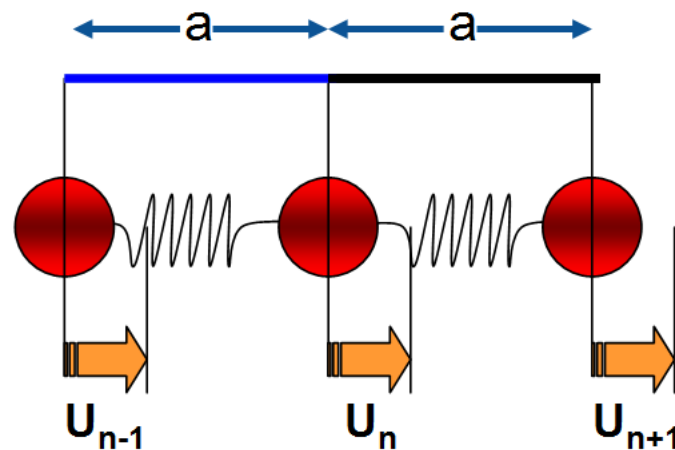
Vibrace mřížky (1 prvek)

Nejprve nejjednodušší představa:

- 1D řetěz atomů
- všechny atomy stejné
- atomy nahradíme kuličkami o hmotnostech m spojenými pružinkami o tuhosti k_{tuhost} (nezaměňovat s vlnočtem k)
- závislost síly na výchylce je lineární

Pohybová rovnice

$$md^2u_n/dt^2 = -k_{\text{tuhost}}(u_n - u_{n-1}) - k_{\text{tuhost}}(u_n - u_{n+1})$$



Vibrace mřížky (1 prvek)

Pohybová rovnice

$$m d^2 u_n / dt^2 = -k_{\text{tuhost}} (u_n - u_{n-1}) - k_{\text{tuhost}} (u_n - u_{n+1})$$

Řešení ve tvaru postupné vlny

$$u_n = A \exp(i[kna - \omega t])$$

(celková výchylka je sumou takových výchylek přes všechny k)

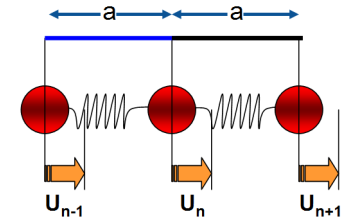


$$-m\omega^2 u_n = -2k_{\text{tuhost}} u_n + k_{\text{tuhost}} u_n (e^{ika} + e^{-ika})$$

$$-m\omega^2 = -2k_{\text{tuhost}} + k_{\text{tuhost}} (2\cos ka)$$

$$\omega^2 = 2k_{\text{tuhost}} / m \cdot (1 - \cos ka)$$

$$\omega^2 = 4k_{\text{tuhost}} / m \cdot \sin^2(ka/2)$$

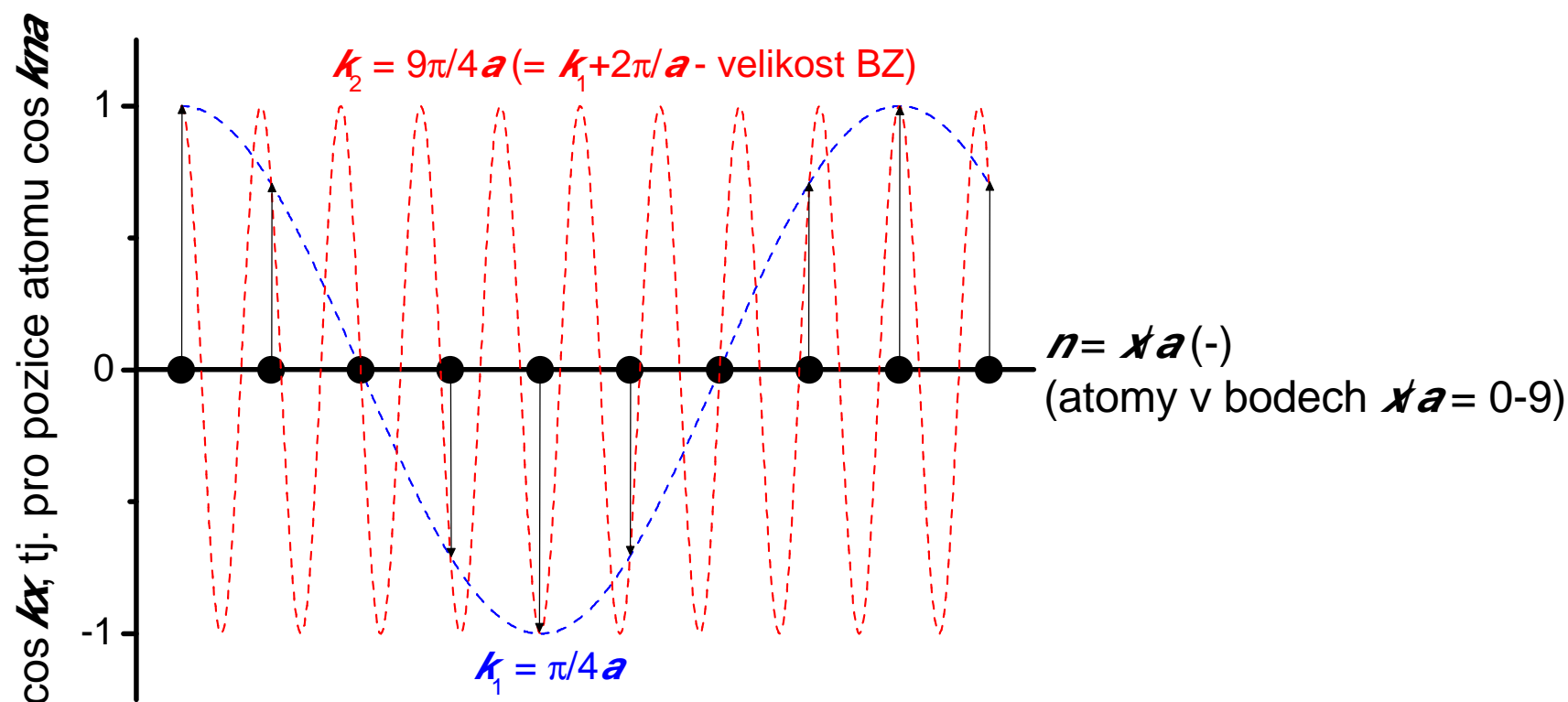


Unikátní význam mají jen vlnočty k ležící v první Brillouinově zóně, tj. mezi $-\pi/a$ a $+\pi/a$

Vibrace mřížky (1 prvek)

$$u_n = A \exp(i[kna - \omega t]) \Rightarrow \omega^2 = 4k_{\text{tuhost}}/m \cdot \sin^2(ka/2)$$

Unikátní význam mají jen vlnočty k ležící v první Brillouinově zóně, tj. mezi $-\pi/a$ a $+\pi/a$



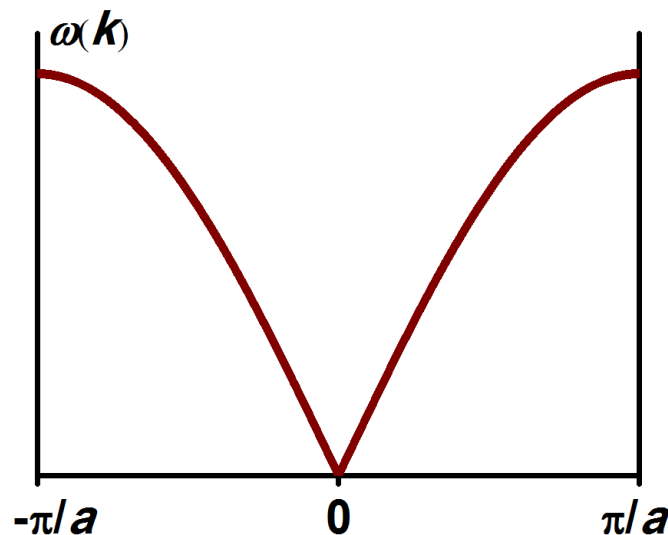
Vibrace mřížky (1 prvek)

$$u_n = A \exp(i[kna - \omega t]) \Rightarrow \omega^2 = 4k_{\text{tuhost}}/m \cdot \sin^2(ka/2)$$

Unikátní význam mají jen vlnočty k ležící v první Brillouinově zóně, tj. mezi $-\pi/a$ a $+\pi/a$

Grafické znázornění disperze v 1. Brillouinově zóně:

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)}$$



Vibrace mřížky (1 prvek)

$$u_n = A \exp(i[kna - \omega t]) \Rightarrow \omega^2 = 4k_{\text{tuhost}}/m \cdot \sin^2(ka/2)$$

Unikátní význam mají jen vlnočty k ležící v první Brillouinově zóně, tj. mezi $-\pi/a$ a $+\pi/a$

$$\omega_{\max} = 2\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)}$$

Dlouhé vlny (zvuk), tj.

$$\lambda \gg a \Leftrightarrow ka \ll 1 \Leftrightarrow \omega^2 = 4k_{\text{tuhost}}/m \cdot (ka/2)^2 \Leftrightarrow \omega = \sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)} \cdot (ka)$$

$$\text{fázová rychlost} \quad \omega(k)/k = a\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)}$$

$$\text{grupová rychlost} \quad d\omega(k)/dk = a\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)}$$

Vibrace mřížky (2 prvky)

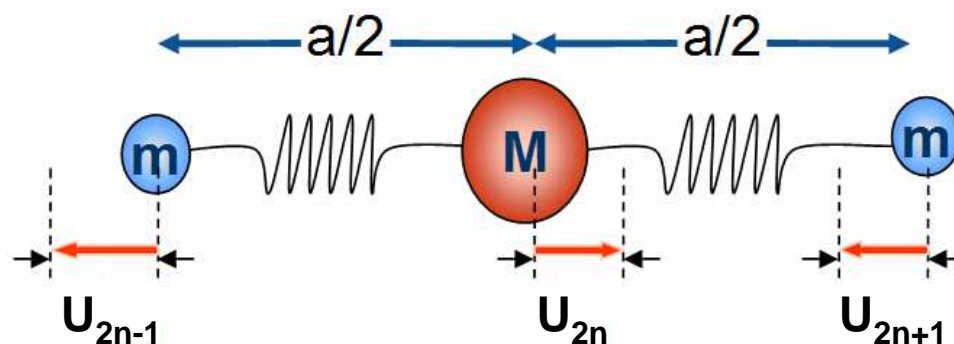
Nyní o stupeň složitější představa:

- 2 různé druhy atomů o hmotnostech m a M
(ostatní zjednodušení zůstávají)

Pohybové rovnice

$$Md^2u_{2n}/dt^2 = -k_{\text{tuhost}}(u_{2n} - u_{2n-1}) - k_{\text{tuhost}}(u_{2n} - u_{2n+1})$$

$$md^2u_{2n+1}/dt^2 = -k_{\text{tuhost}}(u_{2n+1} - u_{2n}) - k_{\text{tuhost}}(u_{2n+1} - u_{2n+2})$$



Vibrace mřížky (2 prvky)

Pohybové rovnice

$$M d^2 u_{2n} / dt^2 = -k_{\text{tuhost}} (u_{2n} - u_{2n-1}) - k_{\text{tuhost}} (u_{2n} - u_{2n+1})$$

$$m d^2 u_{2n+1} / dt^2 = -k_{\text{tuhost}} (u_{2n+1} - u_{2n}) - k_{\text{tuhost}} (u_{2n+1} - u_{2n+2})$$

Řešení opět ve tvaru postupných vln

$$u_{2n} = A \exp(i[k\{2n\}\{a/2\} - \omega t])$$

$$u_{2n+1} = B \exp(i[k\{2n+1\}\{a/2\} - \omega t])$$



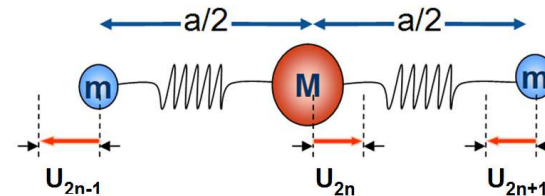
$$-M\omega^2 A = -2k_{\text{tuhost}} A + 2k_{\text{tuhost}} B \cos ka/2$$

$$-m\omega^2 B = -2k_{\text{tuhost}} B + 2k_{\text{tuhost}} A \cos ka/2$$



$$A \cdot (M\omega^2 - 2k_{\text{tuhost}}) + B \cdot 2k_{\text{tuhost}} \cos ka/2 = 0$$

$$A \cdot 2k_{\text{tuhost}} \cos ka/2 + B \cdot (M\omega^2 - 2k_{\text{tuhost}}) = 0$$



Vibrace mřížky (2 prvky)

$$A \cdot (M\omega^2 - 2k_{\text{tuhost}}) + B \cdot 2k_{\text{tuhost}} \cos ka/2 = 0$$

$$A \cdot 2k_{\text{tuhost}} \cos ka/2 + B \cdot (M\omega^2 - 2k_{\text{tuhost}}) = 0$$

Řešení existuje pro nulový determinant, tj.

$$Mm\omega^4 - 2k_{\text{tuhost}}(M+m)\omega^2 + 4k^2 \sin^2(ka/2) = 0$$

rovnice pro ω^2 je kvadratická, tj. dvě hodnoty ω pro každé k

Vibrace mřížky (2 prvky)

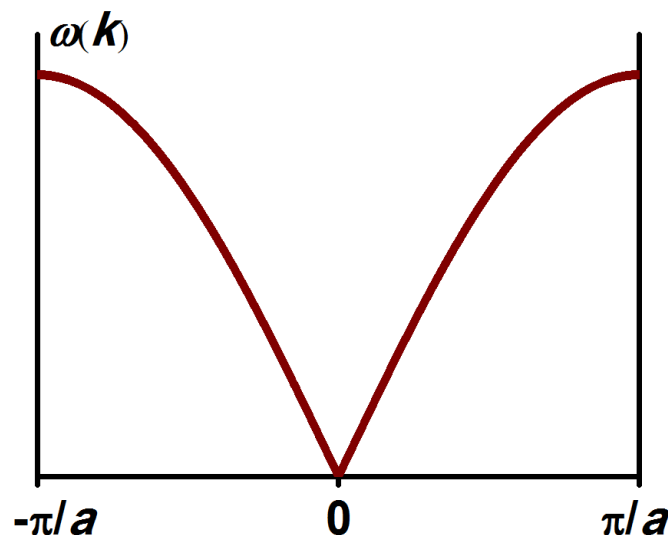
Řešení existuje pro nulový determinant, tj.

$$Mm\omega^4 - 2k_{\text{tuhost}}(M+m)\omega^2 + 4k^2\sin^2(ka/2) = 0$$

rovnice pro ω^2 je kvadratická, tj. dvě hodnoty ω pro každé k

Grafické znázornění výsledné disperze v 1. Brillouinově zóně, z uvedeného důvodu má dvě větve (optickou a akustickou)

nikoliv už takto



Vibrace mřížky (2 prvky)

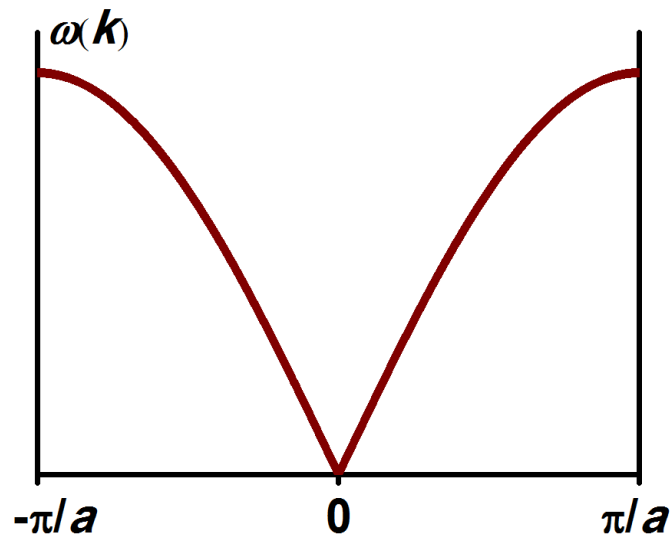
Řešení existuje pro nulový determinant, tj.

$$Mm\omega^4 - 2k_{\text{tuhost}}(M+m)\omega^2 + 4k^2\sin^2(ka/2) = 0$$

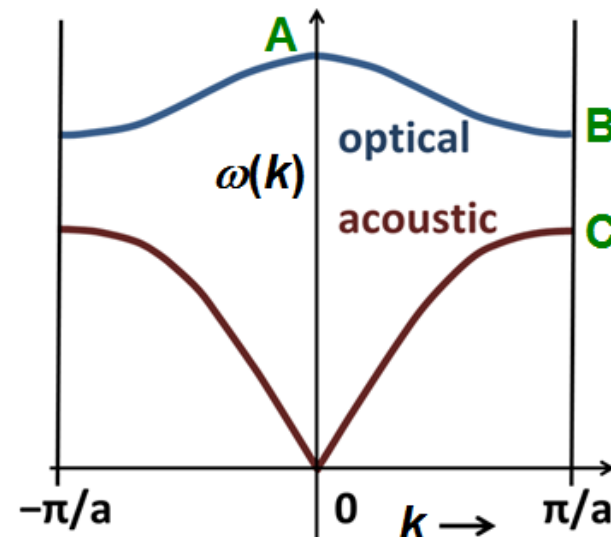
rovnice pro ω^2 je kvadratická, tj. dvě hodnoty ω pro každé k

Grafické znázornění výsledné disperze v 1. Brillouinově zóně, z uvedeného důvodu má dvě větve (optickou a akustickou)

nikoliv už takto



ale takto



Vibrace mřížky (2 prvky)

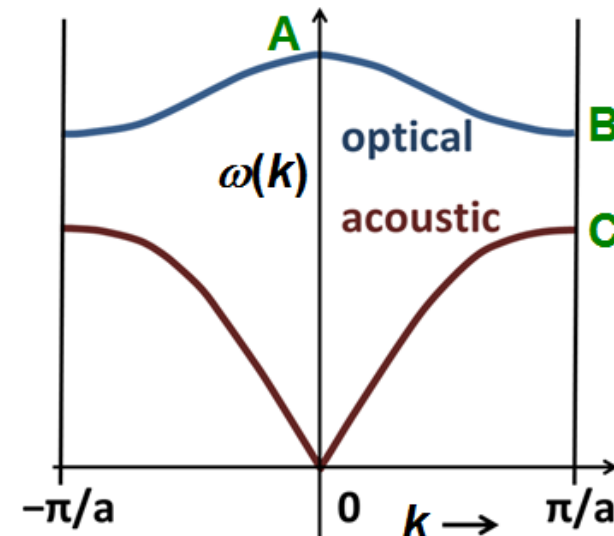
Grafické znázornění výsledné disperze v 1. Brillouinově zóně, z uvedeného důvodu má dvě větve (optickou a akustickou)

bod A (nehybné těžiště): $\omega_{\max} = \sqrt{(2k_{\text{tuhost}}[1/m + 1/M])}$

bod B: (kmitají jen lehčí atomy): $\omega = \sqrt{(2k_{\text{tuhost}}/m)}$

bod C: (kmitají jen těžší atomy): $\omega = \sqrt{(2k_{\text{tuhost}}/M)}$

Zakázané frekvence mezi
 $\sqrt{(2k_{\text{tuhost}}/M)}$ a $\sqrt{(2k_{\text{tuhost}}/m)}$



Optická × akustická větev

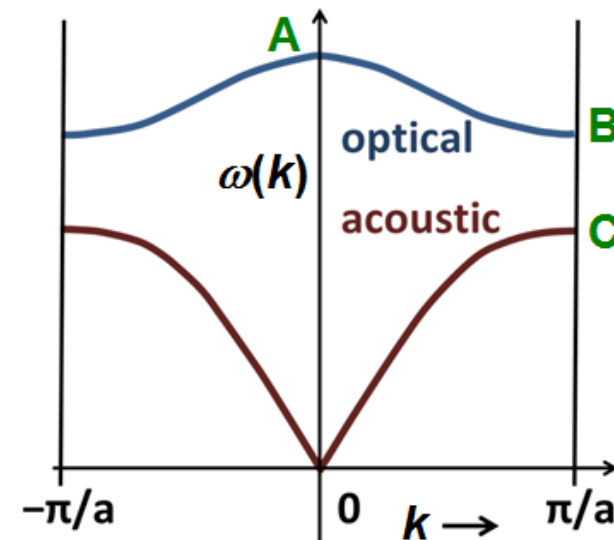
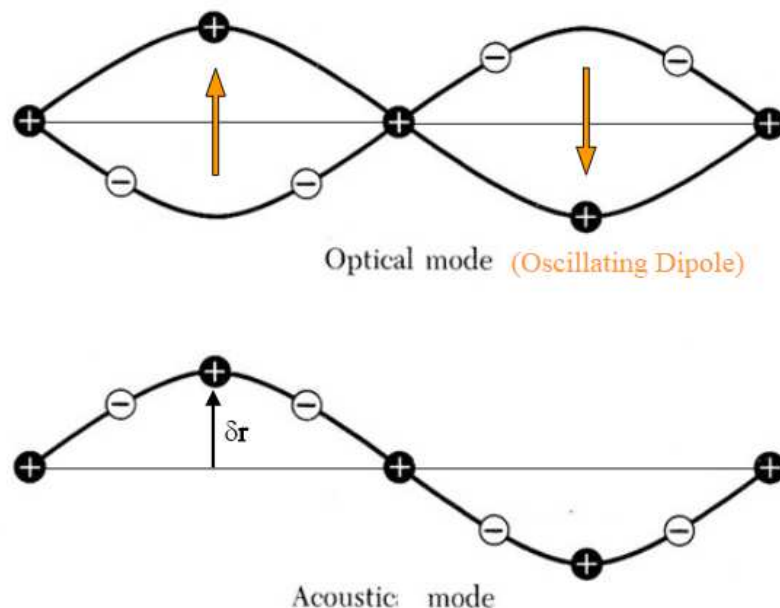
Interpretace optické a akustické větve, s vědomím skutečnosti že atomy jiných prvků mají nejen různé hmotnosti ale i náboje

Akustická větev:

mechanické buzení nezávisí na náboji \Leftrightarrow atomy kmitají ve fázi

Optická větev:

buzení EM polem závisí na náboji \Leftrightarrow atomy kmitají v protifázi

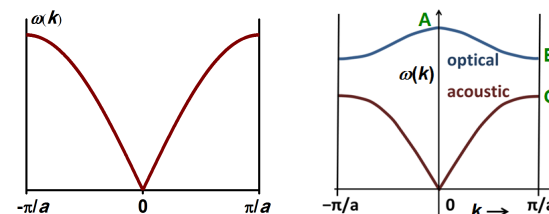


1 × 2 prvky

Proč jsou obrázky kvalitativně odlišné?
Neměly by pro $m=M$ splynout?

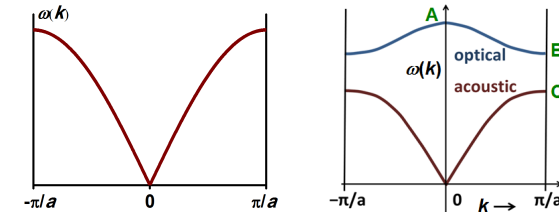
Proč je maximální frekvence

$2\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)} = \sqrt{(2k_{\text{tuhost}}[1/m+1/M])}$ sice pro $m=M$ stejná, ale
dosažena jednou na okraji a jednou uprostřed Brill. zóny?



1 × 2 prvky

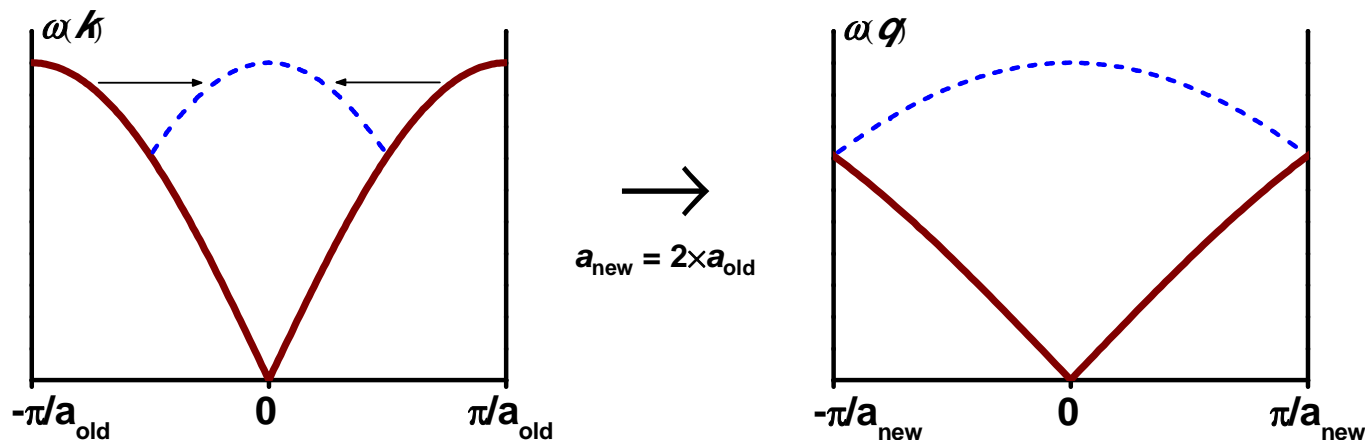
Proč jsou obrázky kvalitativně odlišné?
Neměly by pro $m=M$ splynout?



Proč je maximální frekvence

$2\sqrt{(k_{\text{tuhost}}/m)} = \sqrt{(2k_{\text{tuhost}}[1/m+1/M])}$ sice pro $m=M$ stejná, ale
dosažena jednou na okraji a jednou uprostřed Brill. zóny?

Protože pro dvouprvkový řetězec je perioda (a) dvojnásobná
⇒ Brillouinova zóna je poloviční ⇒ křivka se překlopí dovnitř

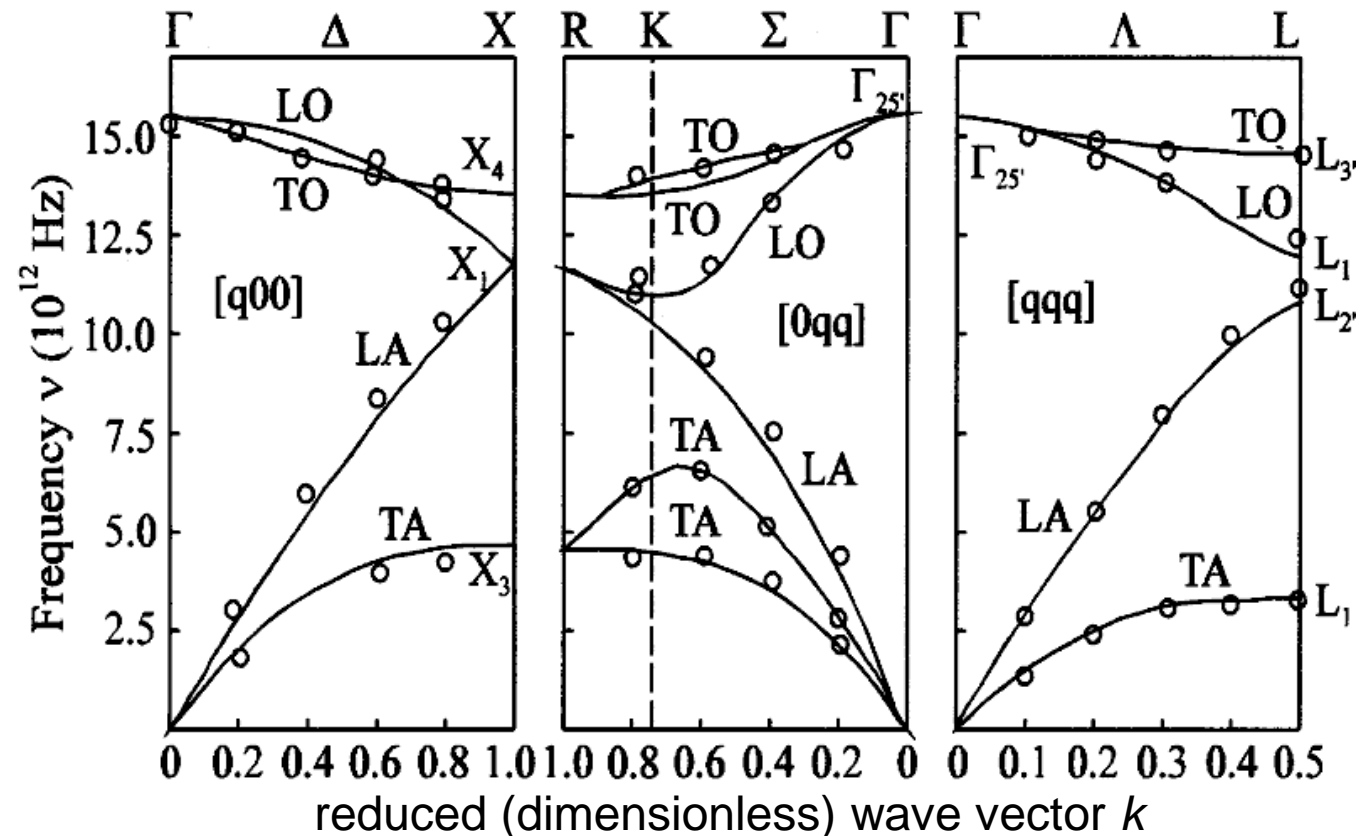


Vibrace mřížky (ještě obecněji)

Pro 3D materiál s N atomy v primitivní buňce máme

- 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné)
- $3(N-1)$ optických větví

Příklad pro Si



Využití pro studium fázové struktury

Pro 3D materiál s N atomy v primitivní buňce máme

- 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné)
- $3(N-1)$ optických větví

Vibrační frekvence jsou pro daný materiál
(vibrační módy dané vazby) charakteristické

Měření:

- **FTIR** = Fourier transform **infrared spectroscopy**
(Fourierova transformace "jen" urychluje
měření díky možnosti měřit všechny
vlnové délky najednou; o to teď nejde)
- **Raman spectroscopy**

FTIR

Energie fotonu "letícího kolem vazby" se do vibrací této vazby investovat může, ale nemusí. Elektromagnetické pole reaguje s dipóly \Rightarrow nutná je změna dipólového momentu.

FTIR

- zdrojem je infračervený foton, který se pohltí celý
- dipólový moment indukován změnami souřadnic atomů
- nelze proto analyzovat
 - vibrační módy kde je dipólový moment nulový
 - jednoprvkové materiály (\Rightarrow atomy mají nulový náboj)
kde je dipólový moment nulový vždy (proto jsou různé fáze C, C:H, Si, apod. nejdůležitějšími aplikacemi Ramana)
- z vibračních frekvencí, pokud odlišíme podélné a příčné, lze spočítat statickou dielektrickou konstantu (Lyddane-Sachs-Teller relationship; podrobněji v kapitole 10)

Ramanova spektroskopie

Energie fotonu "letícího kolem vazby" se do vibrací této vazby investovat může, ale nemusí. Elektromagnetické pole reaguje s dipóly \Rightarrow nutná je změna dipólového momentu.

Ramanova spektroskopie

- zdrojem je energetický (viditelný, UV, ...) foton, odrazí se
 - s původní frekvencí (Raleigh: většina fotonů; odfiltrujeme)
 - s frekvencí sníženou o IR frekvenci vazby (Stokes)
 - s frekvencí zvýšenou o IR frekvenci vazby (anti-Stokes)
- dipólový moment indukován deformací elektronového oblaku
- nelze proto analyzovat
 - vibrační módy které nemění polarizovatelnost
 - materiály kde nemění polarizovatelnost žádné vibrace (všechny atomy jsou ve středu symetrie) - NaCl, MgO, apod.
 - kovy, kde je polarizovatelnost nekonečná

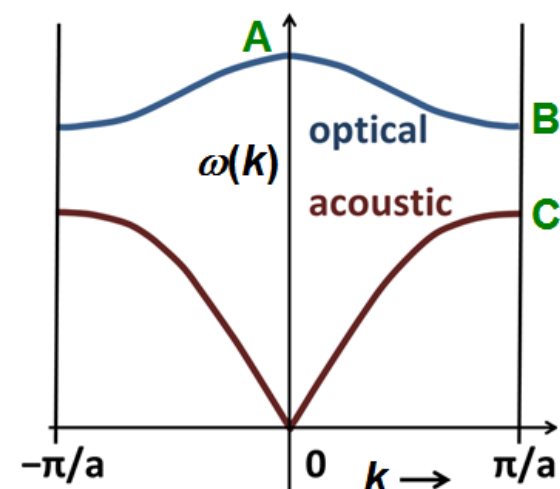
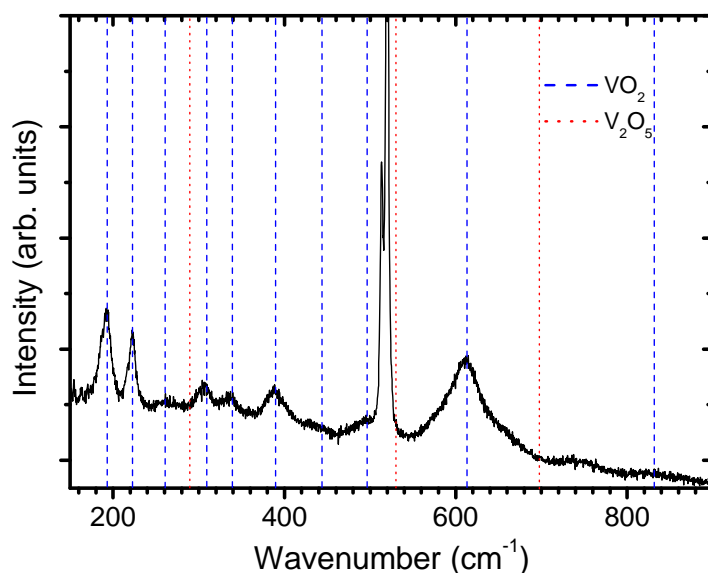
Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Pro 3D materiál máme 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné) a zejména mnoho optických (podle složitosti primitivní buňky)

Vibrační frekvence (měření: Raman, FTIR) jsou pro daný materiál (vibrační módy dané vazby) charakteristické

Čím to že naměříme diskrétní frekvence, nikoliv celé balíky povolených frekvencí (úseky osy y)?



Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

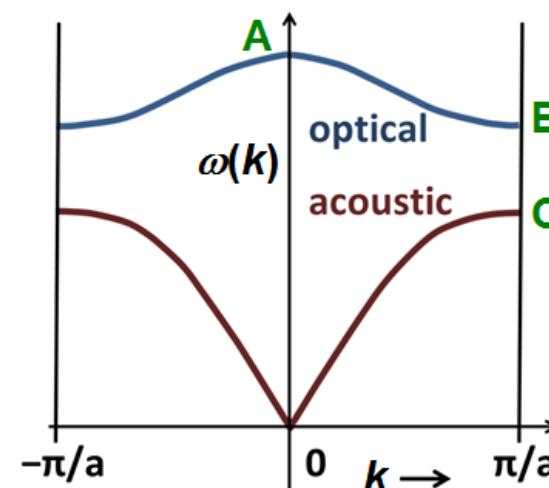
Pro 3D materiál máme 3 akustické větve (1 podélnou, 2 příčné) a zejména mnoho optických (podle složitosti primitivní buňky)

Vibrační frekvence (měření: Raman, FTIR) jsou pro daný materiál (vibrační módy dané vazby) charakteristické

Čím to že naměříme diskrétní frekvence, nikoliv celé balíky povolených frekvencí (úseky osy y)?

Protože kvůli zachování hybnosti se uplatní jen optické vibrace blízko středu první Brillouinovy zóny.

- Raman: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{odlétající_foton}} - \mathbf{k}_{\text{přilétající_foton}}$
 $\Rightarrow |\mathbf{k}| \leq 2|\mathbf{k}_{\text{foton}}| = 4\pi/\lambda \approx 10^{-3} 4\pi/a$
- FTIR: rovnou $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{foton}}$



Vibrace mřížky

(zejména souvislost s Ramanem a FTIR)

Čím to že naměříme diskrétní frekvence, nikoliv celé balíky povolených frekvencí (úseky osy y)?

Protože kvůli zachování hybnosti se uplatní jen optické vibrace blízko středu první Brillouinovy zóny.

- Raman: $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{odlétající_foton}} - \mathbf{k}_{\text{přilétající_foton}}$
 $\Rightarrow |\mathbf{k}| \leq 2|\mathbf{k}_{\text{foton}}| = 4\pi/\lambda \approx 10^{-3} 4\pi/a$

- FTIR: rovnou $\mathbf{k} = \mathbf{k}_{\text{foton}}$

Akustických vibrací, jejichž frekvence jde blízko středu 1. BZ k nule, se týká tzv. Brillouinův rozptyl (na rozdíl od Ramanova rozptylu zde foton neinteraguje s lokální vazbou ale s globálním nízkofrekvenčním fononem \Rightarrow info o elastických vlastnostech)

Tepelná kapacita

nejprve klasicky

N atomů má $3N$ stupňů volnosti,
jejich kmity můžeme chápat jako superpozici $3N$ vln

Podle ekvipartičního teorému na každý kvadratický člen energie připadá $\frac{1}{2}k_B T$. Na každou vlnu připadají dva členy (kinetická + potenciální energie), celkem tedy $3Nk_B T$.

Odtud molární tepelná kapacita (Dulong-Petit law)

$$C = dE/dT = 3N_A k_B = 3R = 24.94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

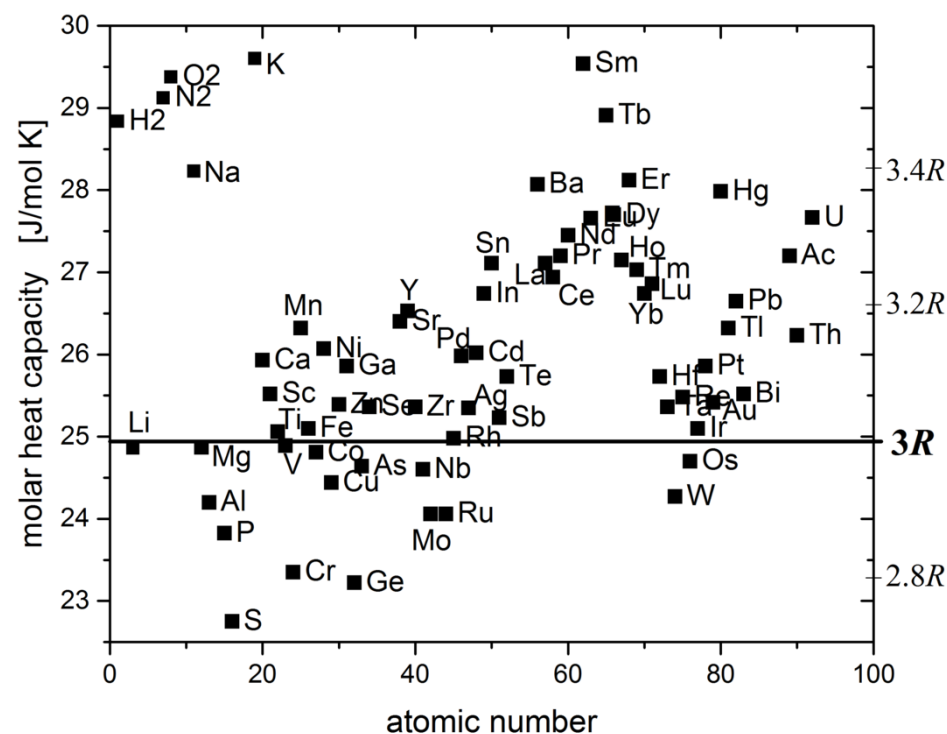
Tepelná kapacita

nejprve klasicky

Molární tepelná kapacita (Dulong-Petit law)

$$C = dE/dT = 3N_A k_B = \mathbf{3R} = 24.94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Při pokojové teplotě
vypadá nadějně (25°C:
většina prvků **2.8-3.4 R**)



Tepelná kapacita

nejprve klasicky

Molární tepelná kapacita (Dulong-Petit law)

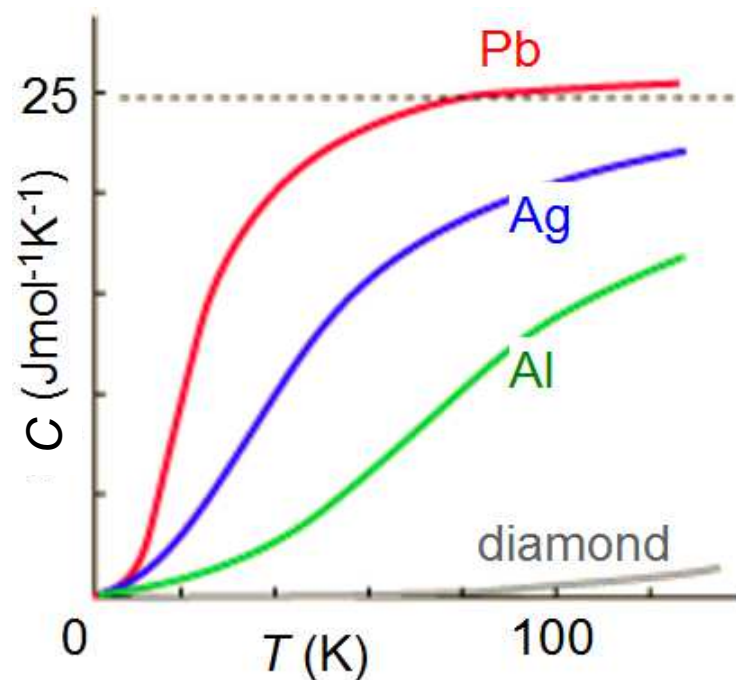
$$C = dE/dT = 3N_A k_B = \mathbf{3R} = 24.94 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Při pokojové teplotě
vypadá nadějně (25°C:
většina prvků **2.8-3.4 R**)

Ale za nízkých teplot nám
ztuhne úsměv: C jde k nule



potřebujeme kvantový popis



Tepelná kapacita

raději kvantově

Klasický oscilátor:

$E = \frac{1}{2}k_B T$ (kinetická) + $\frac{1}{2}k_B T$ (potenciální) nezávisí na frekvenci

Kvantový harmonický oscilátor:

$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ (v.t. slide o fononech) závisí na frekvenci

Střední hodnota n je dána Planckovým vztahem (14.12.1900):

$$\langle n \rangle = 1/[\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$$

(pro vysoké T se $\langle n \rangle$ blíží $k_B T/\hbar\omega$ a E se blíží $k_B T$)

Cílem je zjistit tepelnou kapacitu, tj. rozdíly energií.

O tu $\frac{1}{2}$ proto tolik nejde, níže je ignorována.

Tepelná kapacita

raději kvantově

Kvantový harmonický oscilátor:

$E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$ závisí na frekvenci

Ve spektru uvažovaných frekvencí si je proto třeba udělat jasno

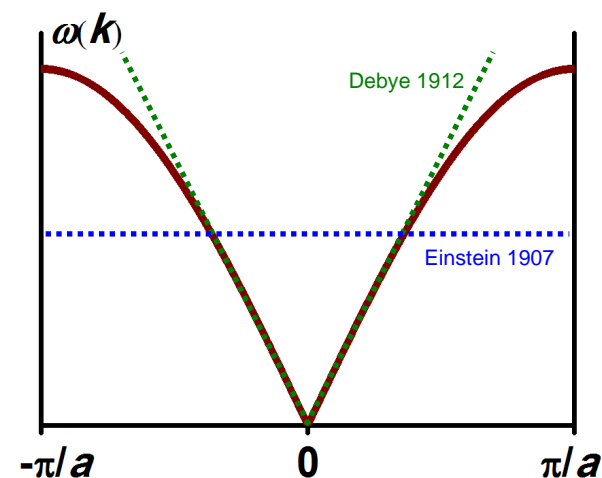
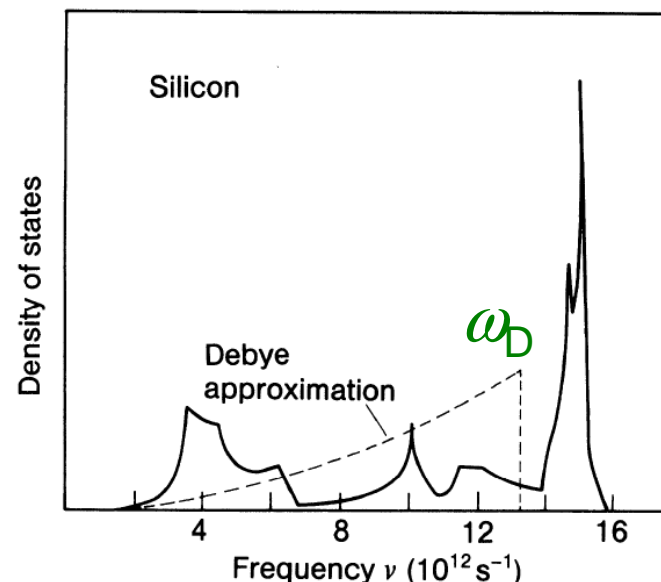
- reálné spektrum frekvencí: počítá se obtížně
- Einstein 1907 (velké zjednodušení): jediná frekvence (oscilátory kvantové ale nezávislé - ignorující že jsou v kryst. mříži; energie dána rovnou vztahem z předchozího slidu): kvalitativně $C \rightarrow 0$ pro $T \rightarrow 0$, ale kvantitativně nic moc
- Debye 1912 (jen dvě menší zjednodušení): nahrazení reálného spektra spojitým spektrem od 0 do **Debyovy frekvence** ω_D , a nahrazení disperzního vztahu $\omega(k)$ přímkou (tj. rychlost zvuku nezávislá na frekvenci): kvantitativně lepší

Tepelná kapacita raději kvantově

Debye 1912:

nahrazení spojitým spektrem
od 0 do **Debyovy frekvence** ω_D

nahrazení vztahu $\omega(k)$ přímkou
(tj. rychlost nezávislá na frekvenci
nejen pro výše zmíněný případ
 $\lambda \gg a$, ale obecně)



Tepelná kapacita raději kvantově (Debye)

Mějme N atomů (N buněk o velikosti a_0) v krychli o hraně L

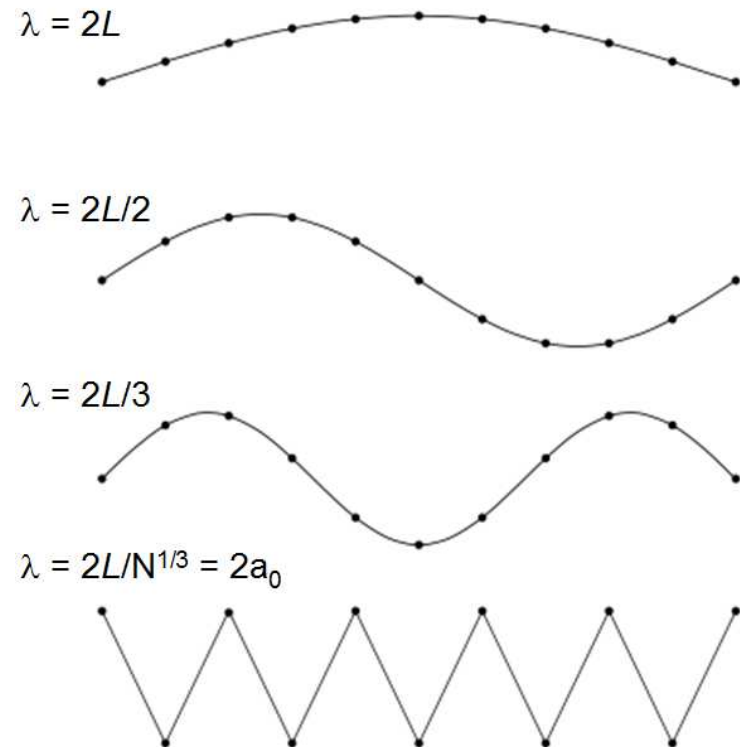
Pokud předpokládáme **stojaté** vlny:

$$\lambda = 2L, 2L/2, 2L/3, \dots, 2L/N^{1/3} = 2a_0$$

neboli

$$k_{x,y,z} = \pi/L, 2\pi/L, 3\pi/L, \dots, N^{1/3}\pi/L = \pi/a_0$$

Tj. počet módů v 3D prostoru je N ,
po uvážení 1 podélné + 2 příčných
polarizací celkem **$3N$**
(stejně jako v klasickém výpočtu)



Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

Mějme N atomů (N buněk o velikosti a_0) v krychli o hraně L

Pokud předpokládáme **běžící** vlny:

$$k_{x,y,z} = \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \pm 6\pi/L, \dots, \pm 2N^{1/3}\pi/L = \pi/a_0$$

viz též periodická okrajová podmínka

$$\exp[i(k_x x + k_y y + k_z z)] = \exp[i(k_x [x+L] + k_y [y+L] + k_z [z+L])]$$

Tj. počet módů v 3D prostoru je i z tohoto hlediska N ,
včetně 1 podélné + 2 příčných polarizací celkem **$3N$**
(dvojnásobný krok, ale zase obě znaménka k)

Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

Podle minulého slidu $k_{x,y,z} = \pm 2\pi/L, \pm 4\pi/L, \pm 6\pi/L, \dots$

\Rightarrow na jeden vibrační mód připadá v k-prostoru objem $(2\pi/L)^3$

Počet módů N v kouli v k-prostoru o poloměru k je tedy

$$N = 4/3 \cdot \pi \cdot k^3 / (2\pi/L)^3 = 4/3 \cdot \pi \cdot (\omega/c)^3 / (2\pi/L)^3 = V\omega^3 / 6\pi^2 c^3$$

kde c je rychlost šíření vln, tj. rychlost zvuku

(podle předminulého slidu také : vibrační mód stojatých vln má jen osminový objem, ale z '+' místo ' \pm ' plyne jen osmina koule)

Odtud hustota stavů

$$D(\omega) = dN/d\omega = V\omega^2 / 2\pi^2 c^3$$

Ještě uvažme 1 podélnou (longitudinal) a 2 příčné (transverse) polarizace, rychlost zvuku přes ně zprůměrujeme:

$$D(\omega) = V\omega^2 / 2\pi^2 \cdot (1/c_l^3 + 2/c_t^3) = 3V\omega^2 / 2\pi^2 c_s^3$$

Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

o 6 slidů výše: střední energie vibračního módu o frekvenci ω je $\hbar\omega\langle n \rangle = \hbar\omega / [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]$

o 1 slide výše: jejich hustota na každé frekvenci od 0 do ω_D
 $D(\omega) = 3V\omega^2/2\pi^2c_s^3$

$$3N \text{ módů} = \int D(\omega) d\omega = V\omega_D^3/2\pi^2c_s^3 \Rightarrow \omega_D^3 = 6\pi^2c_s^3 \cdot N/V$$

Odsud celková energie

$$E = \int \varepsilon(\omega)\langle n \rangle(\omega)D(\omega)d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar\omega}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} 3V\omega^2/2\pi^2c_s^3 d\omega$$
$$= 3Vk_B^4T^4 / 2\pi^2c_s^3 \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad \text{kde } x_D = \hbar\omega_D/k_B T$$

Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

Celková energie

$$E = \int \varepsilon(\omega) \langle n \rangle(\omega) D(\omega) d\omega = \int_0^{\omega_D} \frac{\hbar \omega}{\exp(\hbar \omega / k_B T) - 1} 3V \omega^2 / 2\pi^2 c_s^3 d\omega$$
$$= 3V k_B^4 T^4 / 2\pi^2 c_s^3 \cdot \int_0^{x_D} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}, \quad \text{kde } x_D = \hbar \omega_D / k_B T$$

Kromě Debyovy frekvence ($\omega_D^3 = 6\pi^2 c_s^3 \cdot N/V$) zavedeme ještě **Debyovu teplotu** $\Theta = \hbar \omega_D / k_B$ (tj. $x_D = \Theta / T$):

$$E = 9Nk_B T \cdot (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1), \quad \text{na jeden mol } 9RT \cdot (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1)$$

$C = dE/dT$:

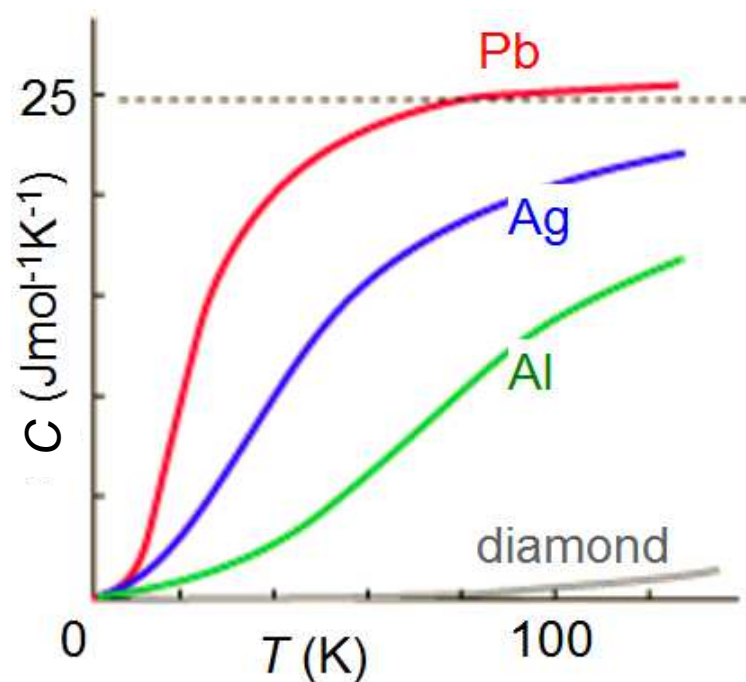
$$C = 9Nk_B (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^4 e^x dx / (e^x - 1)^2, \quad \text{na jeden mol } 9R(T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^4 e^x dx / (e^x - 1)^2$$

Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

Jediná křivka (lišící se jen hodnotou Θ) pro všechny materiály

Obrázek který již známe ...

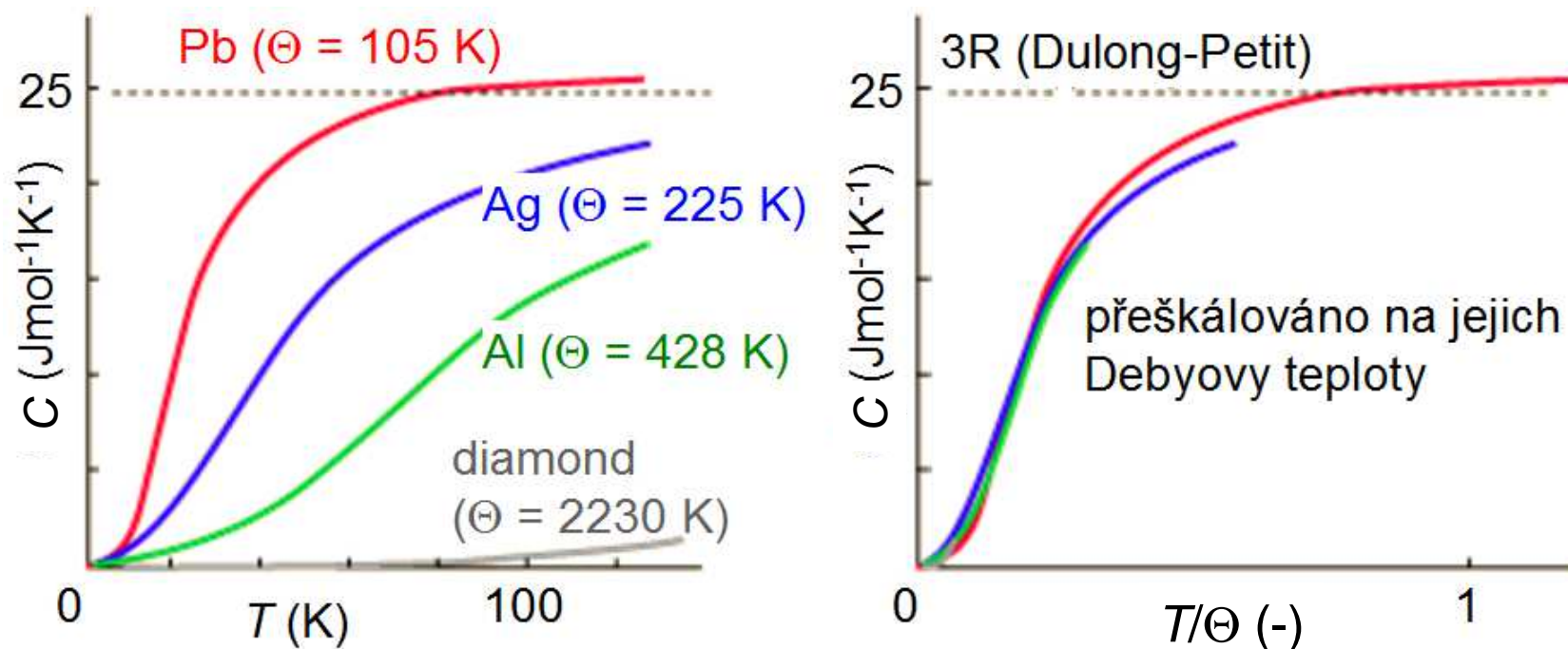


Tepelná kapacita

raději kvantově (Debye)

Jediná křivka (lišící se jen hodnotou Θ) pro všechny materiály

Obrázek který již známe ... je díky tomu hned srozumitelnější



Tepelná kapacita asymptotiky

O 3 slidy výše

$$E = 9Nk_B T \cdot (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1), \quad \text{na jeden mol} \quad 9RT \cdot (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^3 dx / (e^x - 1)$$

$$C = 9Nk_B (T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^4 e^x dx / (e^x - 1)^2, \quad \text{na jeden mol} \quad 9R(T/\Theta)^3 \cdot \int_0^{x_D} x^4 e^x dx / (e^x - 1)^2$$

$T \ll \Theta$:

$x_D = \Theta/T$ se blíží ∞ a první integrál se blíží $\pi^4/15 \Rightarrow$

$$E \approx 3\pi^4/5 \cdot Nk_B \Theta \cdot (T/\Theta)^4 \quad C \approx 12\pi^4/5 \cdot Nk_B \cdot (T/\Theta)^3$$

$T \gg \Theta$:

$e^x - 1$ ze jmenovatelů se blíží x a první integrál se blíží $x_D^3/3 \Rightarrow$

$$E \approx 3Nk_B T (1 - \Theta/T) \quad C \approx 3Nk_B (1 - (\Theta/T)^2)$$

Tepelná kapacita

asymptotiky

$T \ll \Theta$:

$$E \approx 3\pi^4/5 \cdot Nk_B \Theta \cdot (T/\Theta)^4 \quad C_V \approx 12\pi^4/5 \cdot Nk_B \cdot (T/\Theta)^3$$

Závislost $E \sim T^4$, resp. $C \sim T^3$, je nejen ve výborném souladu s experimentem, ale také intuitivní:

zjednodušeně si představme, že za nízké teploty jsou z uvedených $3N$ módů:

- ty s frekvencí od 0 do ω_T aktivovány s klasickou energií $k_B T$
- ty s frekvencí od ω_T do maximální ω_D neaktivovány

$$\omega_T/\omega_D = T/\Theta$$

$$\Rightarrow \text{počet aktivovaných módů } 3N(k_T/k_D)^3 = 3N(\omega_T/\omega_D)^3 = 3N(T/\Theta)^3$$

$$\Rightarrow \text{jejich energie } E = k_B T \cdot 3N(T/\Theta)^3 \sim T^4$$

$$\Rightarrow C = dE/dT = 12Nk_B(T/\Theta)^3 \sim T^3$$

v.t. cvičení
příklad A3 (Debyova teplota mědi)

Hodnoty Debyovy teploty

Za prvé platí, že empiricky zjištěná hodnota Debyovy teploty závisí na ...

Hodnoty Debyovy teploty

Za prvé platí, že empiricky zjištěná hodnota Debyovy teploty závisí na ... teplotě! (Důsledek toho že model je jen přibližný.)

Element	Debye Temperature	
	Click ▼ to see citations	
	Low Temperature Limit (at 0 K)	Room Temperature (at 298 K)
Aluminum	433 K ▼	390 K ▼
Americium	121 K ▼	
Antimony	220 K ▼	200 K ▼
Argon	92.0 K ▼	
Arsenic	282 K ▼	275 K ▼
Barium	111 K ▼	116 K ▼
Beryllium	1481 K ▼	1031 K ▼
Bismuth	120 K ▼	116 K ▼
Boron	1480 K ▼	1362 K ▼
Cadmium	210 K ▼	221 K ▼
Calcium	229 K ▼	230 K ▼
Carbon	2230 K ▼	1550 K ▼
diamond	2250 K ▼	
graphite	413 K ▼	
Cerium	179 K ▼	138 K ▼
Cesium	40.5 K ▼	43 K ▼
Chromium	606 K ▼	424 K ▼
Cobalt	460 K ▼	386 K ▼
Copper	347 K ▼	310 K ▼
Curium	123 K ▼	
Dysprosium	183 K ▼	158 K ▼
Erbium	188 K ▼	163 K ▼
Europium	118 K ▼	
Francium	39 K ▼	
Gadolinium	182 K ▼	155 K ▼
Gallium	325 K ▼	240 K ▼
Germanium	373 K ▼	403 K ▼
Gold	162.3 K ▼	178 K ▼

[tabulka z www.knowledgedoor.com]

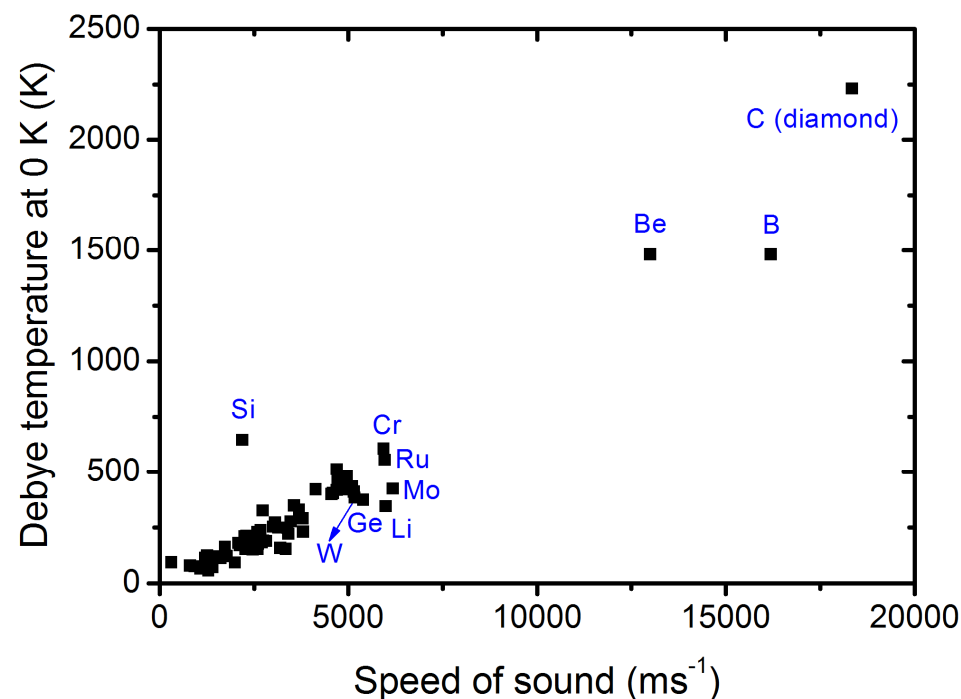
Hodnoty Debyovy teploty

Za prvé platí, že empiricky zjištěná hodnota Debyovy teploty závisí na ... teplotě! (Důsledek toho že model je jen přibližný.)

Za druhé viz vzorec $\omega_D^3 = 6\pi^2 c_s^3 \cdot N/V$, tj. $\omega_D \sim c_s$, o 8 slidů výše
Vztahy mezi rychlostí zvuku a elastickými moduly viz kapitola o mechanických vlastnostech níže, spoiler $c_s^2 = (B + 4/3G)/\rho$

Vysoké hodnoty

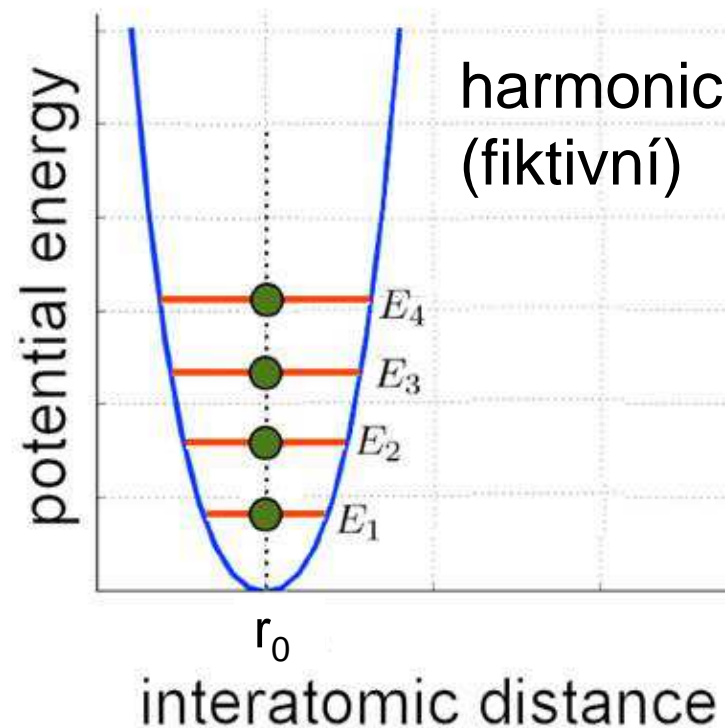
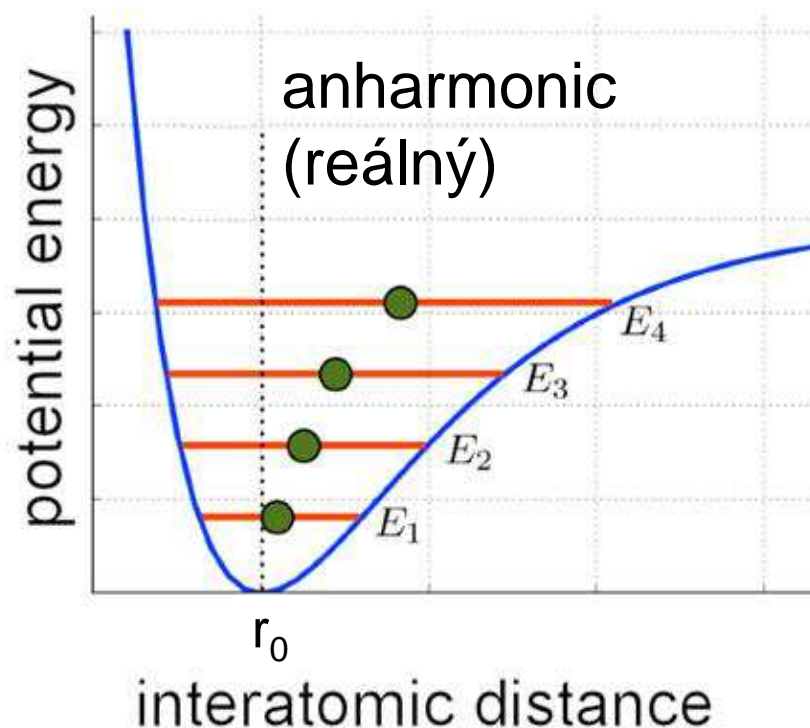
- díky vysokému B a G , tj. tuhým kovalentním vazbám, obvyklí podezřelí: C, Si, Ge + Cr, Mo, W
- díky nízké ρ lehké prvky: Li, Be, B, opět C



Teplotní roztažnost

Potenciál popisující interakci mezi atomy není harmonický, viz nesymetrie vůči rovnovážné poloze (vlevo se potenciál blíží nekonečnu, vpravo konečné disociační energii)

Předpokládejme $E(r) = Ax^2 - Bx^3$ kde $x = r - r_0$



Teplotní roztažnost

Předpokládejme $E(r) = Ax^2 - Bx^3$ kde $x = r - r_0$,
při dané teplotě kmity mezi $x_0 - \Delta$ a $x_0 + \Delta$, hledáme x_0

Nejprve zjednodušeně

- fyzikální: $E = k_B T$
- matematické: anharmonický člen je jen malou opravou
($|Ax^2| \gg |Bx^3|$; $\Delta \gg x_0$)

$\Rightarrow k_B T = Ax^2 - Bx^3$ přejde na $k_B T \approx Ax^2 \approx A\Delta^2$, tj. $\Delta^2 = k_B T/A$

$\Rightarrow E(x_0 - \Delta) = E(x_0 + \Delta)$ neboli $2Ax_0\Delta - 3Bx_0^2\Delta - B\Delta^3 = 0$
přejde na $2Ax_0\Delta - B\Delta^3 \approx 0$, tj. po dosazení $x_0 = k_B T \cdot B / (2A^2)$

Koeficient teplotní roztažnosti $\alpha = (dx_0/dT)/r_0 = k_B B / (2A^2 r_0)$

Teplotní roztažnost

Předpokládejme $E(r) = Ax^2 - Bx^3$ kde $x = r - r_0$,
při dané teplotě kmity mezi $x_0 - \Delta$ a $x_0 + \Delta$, hledáme x_0

Nyní nezjednodušeně (standardní statistická mechanika)

$$\Rightarrow \langle x \rangle = \int x \cdot \exp(-[Ax^2 - Bx^3]/k_B T) dx / \int \exp(-[Ax^2 - Bx^3]/k_B T) dx$$
$$= k_B T \cdot 3B / (4A^2) \quad (1.5 \times \text{víc než na minulém slidu})$$

Koeficient teplotní roztažnosti $\alpha = (dx_0/dT)/r_0 = k_B 3B / (4A^2 r_0)$

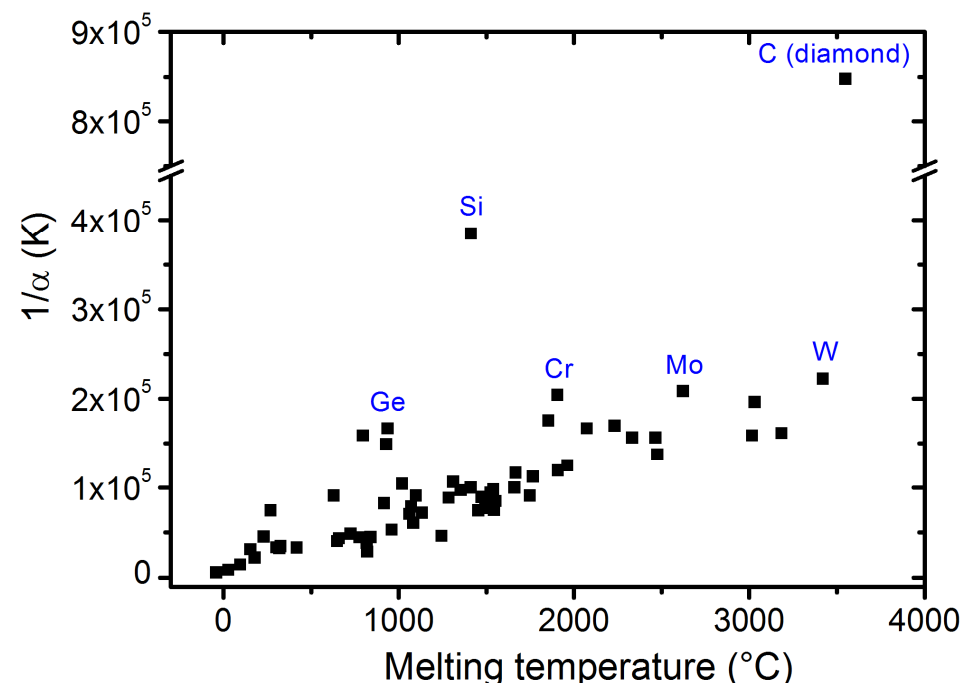
Hodnoty teplotní roztažnosti

Nízké hodnoty opět díky
tuhým kovalentním vazbám,
obvyklí podezřelí:

C, Si, Ge + Cr, Mo, W

Vazebná energie (hloubka
minima, ne však šířka minima)
vyjádřena teplotou tavení.

Nejkovalentnější C a Si
jsou nad zbytkem závislosti
(ještě víc než v případě Θ):
energetická minima jsou nejen
hluboká, ale také úzká.



(diamant před roztavením obvykle překrystalizuje
na grafit - tj. uvedena sublimační teplota grafitu,
ale to na jeho nízké roztažnosti nic nemění)

v.t. cvičení
příklad 7 (teplotní roztažnost NaCl)

Hodnoty teplotní roztažnosti

Jak závisí teplotní roztažnost α na teplotě?

$$\alpha = 1/l \cdot (\partial l / \partial T)_P = 1/(3V) \cdot (\partial V / \partial T)_P = 1/(3B) \cdot (\partial P / \partial T)_V$$

- B je modul tuhosti (viz kapitola o mech. vlastnostech níže)
- tlak, P , reprezentuje hustotu energie: její závislost na teplotě ovšem udává výše diskutovaná tepelná kapacita



$$\alpha = 1/(3B) \cdot C_V$$

přesnější výpočet neovlivňující kvalitativní závěry:

$$\alpha = 1/(3B) \cdot \gamma C_V \text{ kde } \gamma \text{ je tzv. Grüneisenův parametr}$$

Z uvedených veličin se s teplotou nejvíce mění C_V , proto

- $\alpha \sim T^3$ pro $T \rightarrow 0$
- $\alpha \sim \text{const.}$ pro $T \gg \Theta$

analogicky k asymptotikám tepelné kapacity o 9 slidů výše

Záporné hodnoty teplotní roztažnosti

$\alpha < 0$ (v určitém rozsahu teplot)
neintuitivní, ale možné

Struktury příslušných materiálů
nejsou těsně uspořádané, např.
čtyřstěny a osmistěny (kationt
usprostřed, kyslíkové anionty v
rozích) se jen dotýkají svými rohy

Významná role disperzních interakcí
(van der Waalsových interakcí mezi
dočasnými dipóly)

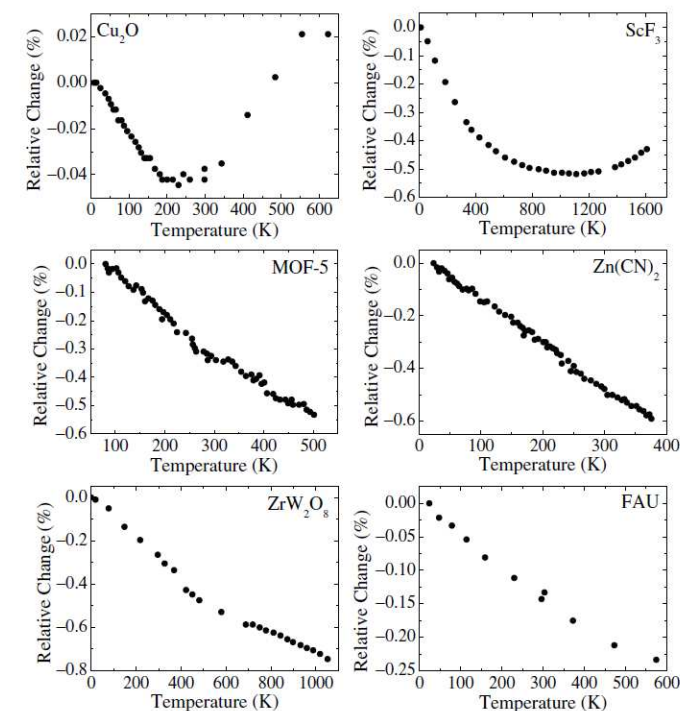
IOP Publishing
Rep. Prog. Phys. 79 (2016) 066503 (50pp)

Reports on Progress in Physics
doi:10.1088/0034-4885/79/6/066503

Review

**Negative thermal expansion and associated
anomalous physical properties: review of
the lattice dynamics theoretical foundation**

Martin T Dove¹ and Hong Fang^{2,3}

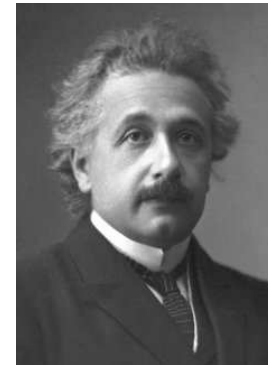


Důležitost teplotní roztažnosti

V roce 1920 se o Nobelovu cenu za fyziku střetli

Albert Einstein

teorie relativity, fotoefekt, Brownův pohyb

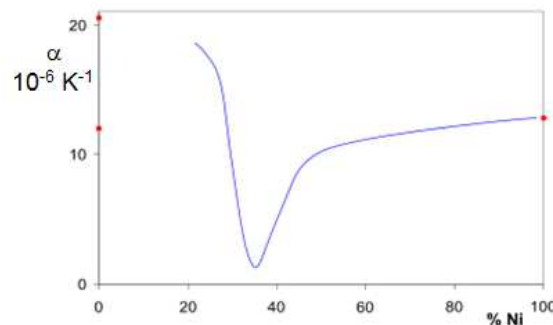


a

Charles Edouard Guillaume

slitina $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, invar, vykazující \approx desetinovou
teplotní roztažnost oproti běžné oceli

\Rightarrow stabilita přesných měřicích přístrojů



Důležitost teplotní roztažnosti

V roce 1920 se o Nobelovu cenu za fyziku střetli

Albert Einstein

teorie relativity, fotoefekt, Brownův pohyb

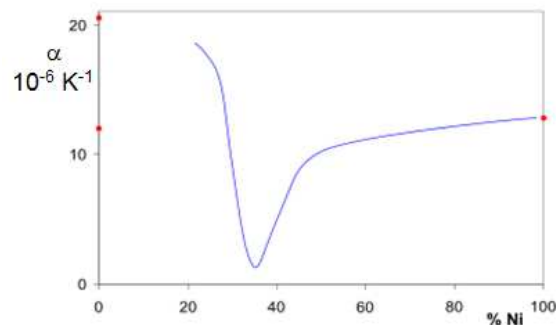
a

Charles Edouard Guillaume

slitina $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$, invar, vykazující \approx desetinovou
teplotní roztažnost oproti běžné oceli

\Rightarrow stabilita přesných měřicích přístrojů

Cenu získal Guillaume (Einstein až příští rok)



Tepelná vodivost

Zatím jen příspěvek fononů; příspěvek elektronů viz níže

$$\lambda = 1/3 \cdot C_{\text{vol}} \cdot c_s \cdot l \quad \text{kde}$$

1/3 říká kolik fononů se uplatní v daném směru (směru ∇T)

C_{vol} je tepelná kapacita, tentokrát **na jednotku objemu**

c_s je střední rychlost fononů (zvuku)

l je střední volná dráha fononu (o tu půjde především)

l je omezena interakcí (srážkami) fononů

1) s okrajem materiálu (boundary scattering)

2) s poruchami krystalové mříže (defect scattering)

3) navzájem (phonon-phonon scattering)

Tepelná vodivost

$$\lambda = 1/3 \cdot C_{\text{vol}} \cdot c_s \cdot l$$

1) boundary scattering

(jako odraz světla na rozhraní dvou různých indexů lomu)

Dominantní proces při nízkých teplotách, kdy

- defect scattering je limitován tím že typické vlnové délky fononů jsou dlouhé (v poměru ke vzdálenostem mezi defekty)
- phonon-phonon scattering je limitován tím že fononů je málo

$$C_{\text{vol}} \sim T^3$$

$$l \approx D \text{ (rozměr) nezávisí na } T$$



$$\lambda \sim T^3$$

Tepelná vodivost

$$\lambda = 1/3 \cdot C_{\text{vol}} \cdot c_s \cdot l$$

2) defect scattering
(jako rozptyl světla)

Dominantní proces při středních teplotách, kdy

- typické vlnové délky fononů se stanou řádově srovnatelnějšími se vzdálenostmi mezi defekty
- phonon-phonon scattering je stále limitován počtem fononů

$$C_{\text{vol}} \sim T^3$$

$l \approx D'$ (vzdálenost defektů) stále nezávisí na T



$$\lambda \sim T^3$$

Tepelná vodivost

$$\lambda = 1/3 \cdot C_{\text{vol}} \cdot c_s \cdot l$$

3) phonon-phonon scattering

Dominantní proces při vysokých teplotách, mechanismus níže

$$C_{\text{vol}} \approx 3Nk_B/V \text{ nezávisí na } T$$

$$l \sim 1/[\text{hustota_fononů}] \sim 1/T$$

↓

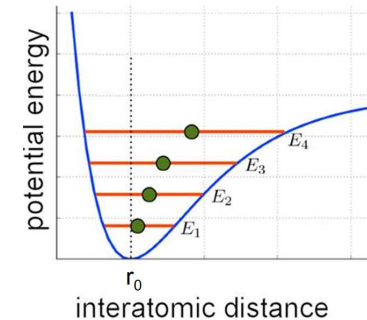
$$\lambda \sim 1/T$$

Proč se vůbec fonony srážejí?

Kvůli výše uvedené neharmonické závislosti síly mezi oscilujícími atomy na jejich vzdálenosti

V případě harmonického průběhu

- závislost síly na výchylce by byla lineární, tj. suma sil by bez problémů vedla na sumu výchylek a naopak, aniž by si jednotlivé fonony překážely (aniž by existoval mechanismus pro jejich interakci)
- tepelná vodivost perfektního krystalu by proto mohla být nekonečná



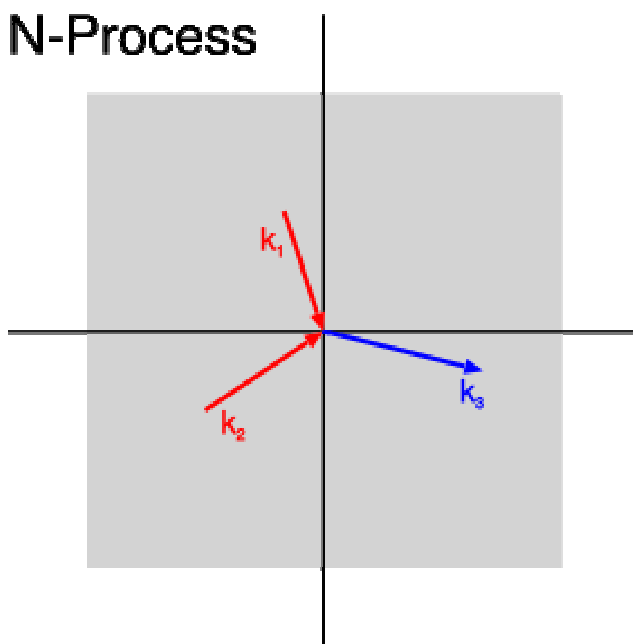
Proč vůbec vadí že se fonony srážejí?

Protože při srážkách se sice zachovává energie ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$), ale ne nutně vlnový vektor

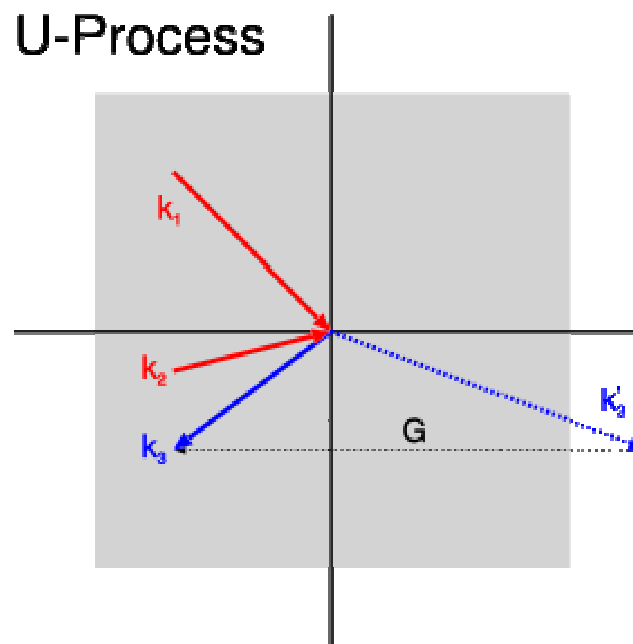
Unikátní význam mají jen vektory v první Brillouinově zóně:

- $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$, pokud \mathbf{k}_3 v první BZ leží (Normal process)
- $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$, pokud \mathbf{k}_3 v první BZ neleží (Umklapp process)

N-Process



U-Process



Proč vůbec vadí že se fonony srážejí?

Protože při srážkách se sice zachovává energie ($\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$), ale ne nutně vlnový vektor

Unikátní význam mají jen vektory v první Brillouinově zóně:

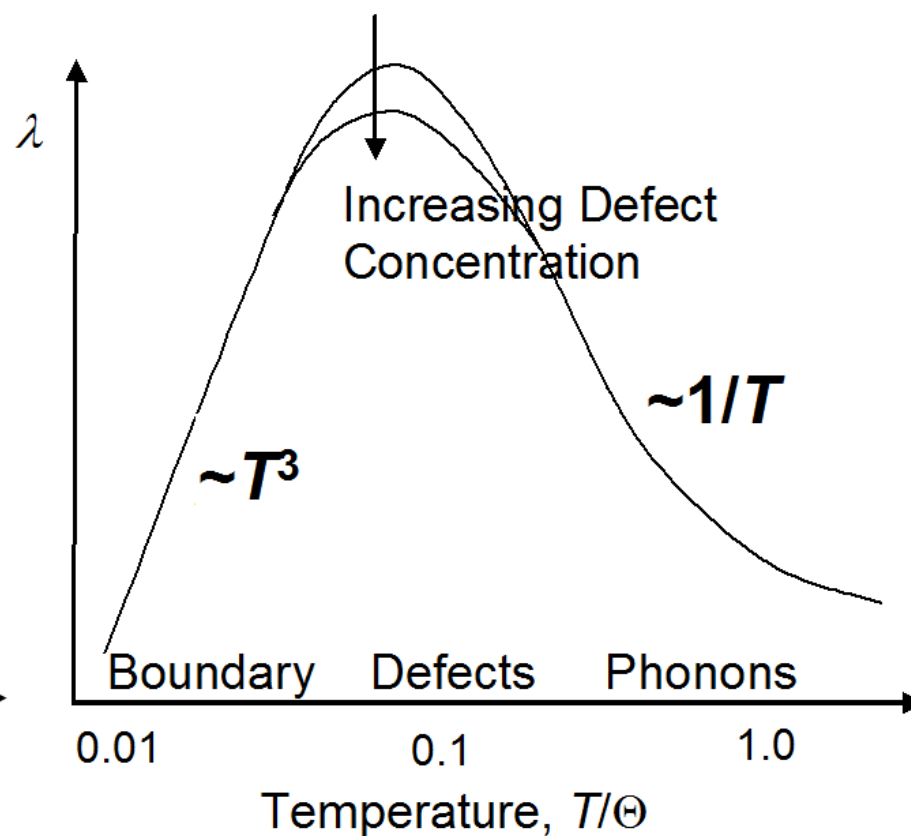
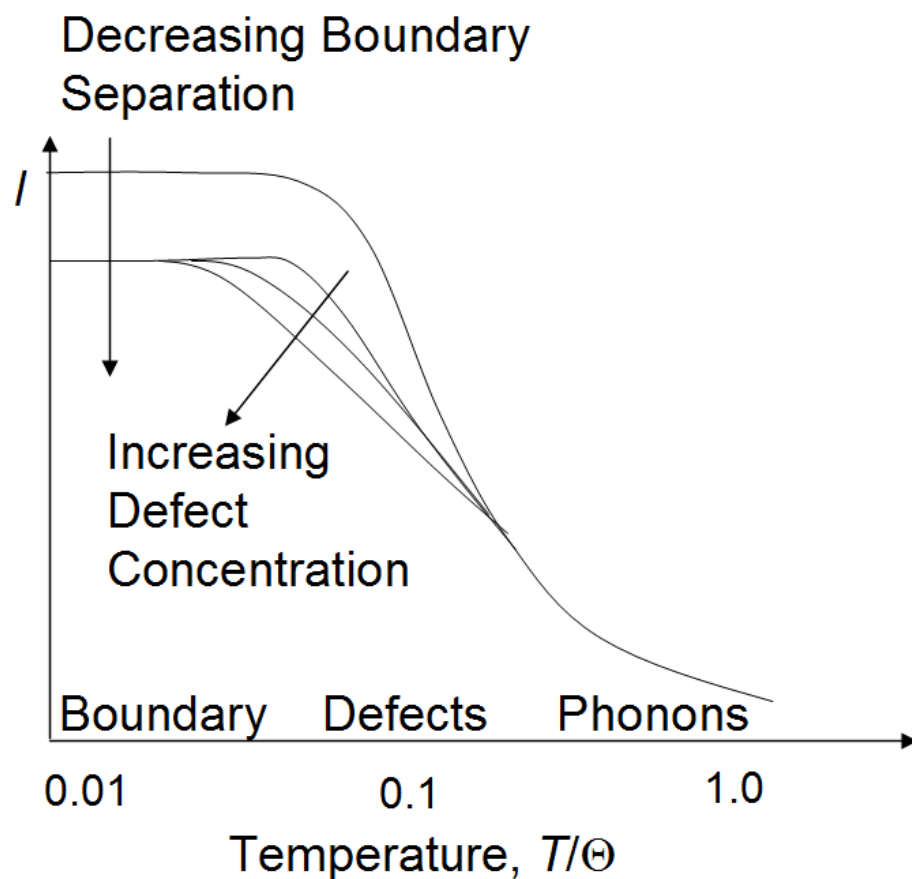
- $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$, pokud \mathbf{k}_3 v první BZ leží (Normal process)
- $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$, pokud \mathbf{k}_3 v první BZ neleží (Umklapp process)

Umklapp process nejen mění velikost \mathbf{k} ale dokonce obrací jeho směr, proto tepelnou vodivost zjevně kazí

$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2$ je mimo první BZ tím pravděpodobněji, čím jsou \mathbf{k}_1 a \mathbf{k}_2 delší \Rightarrow proto je umklapp process dominantní při vysoké T (nejde o hustotu fononů, ale vysokoenergetických fononů)

Tepelná vodivost - grafické shrnutí

$$\lambda = 1/3 \cdot C_{\text{vol}} \cdot c_S \cdot l \quad : \text{ grafické shrnutí}$$



Hodnoty tepelné vodivosti

typické hodnoty (viz defect concentration) v $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ při RT

Molecular solids

- P	0.02
- S	0.17
- polystyren	0.13
- plexisklo	0.20
- polyethylen	0.50
- sníh	0.05-0.25

Kovalentní a iontové vazby

- SiO_2 a sklo	0.8-1.7
- Al_2O_3	26-40
- MgO	38
- Ge	42
- Si	84
- C(diamant)	650

Kovy (včetně elektronové složky diskutované níže)

- ocel	16-54
- W	178
- Al	247
- Au	315

Zdroj popálenin není teplota, ale teplo

Rozžhavená (1250 °C) kostka na obrázku je z (vláken) SiO_2 (součást ochranného pláště raketoplánů): podle minulého slidu jen $0.8\text{-}1.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Po ochlazení povrchu ji i přes žhavý vnitřek lze držet v rukou, protože teplo z jejího vnitřku přichází na povrch pomalu.



[Lockheed Missiles & Space Company]

4) Klasické výpočty

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

stručná verze - podrobněji v KFY/MPPL

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS

VOLUME 31, NUMBER 2

AUGUST, 1959

Studies in Molecular Dynamics. I. General Method*

B. J. ALDER AND T. E. WAINWRIGHT

Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Livermore, California

(Received February 19, 1959)

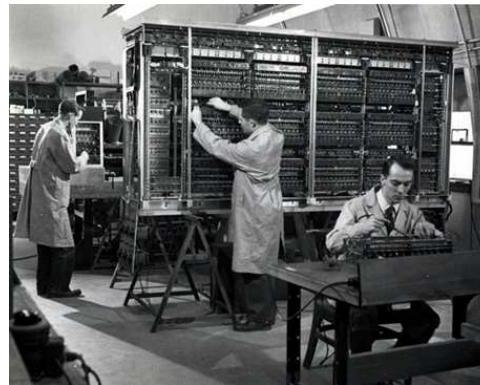
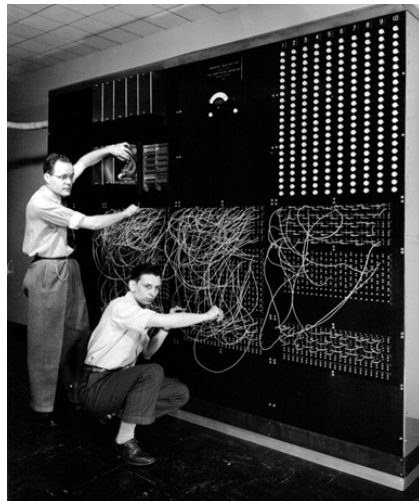
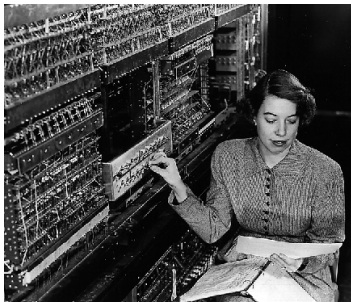
A method is outlined by which it is possible to calculate exactly the behavior of several hundred interacting classical particles. The study of this many-body problem is carried out by an electronic computer which solves numerically the simultaneous equations of motion. The limitations of this numerical scheme are enumerated and the important steps in making the program efficient on the computers are indicated. The applicability of this method to the solution of many problems in both equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics is discussed.

Modelování pevných látek

"Experiment" provedený (rychle, levně) v počítači - chybějící článek mezi čistou (analytickou) teorií a reálným experimentem

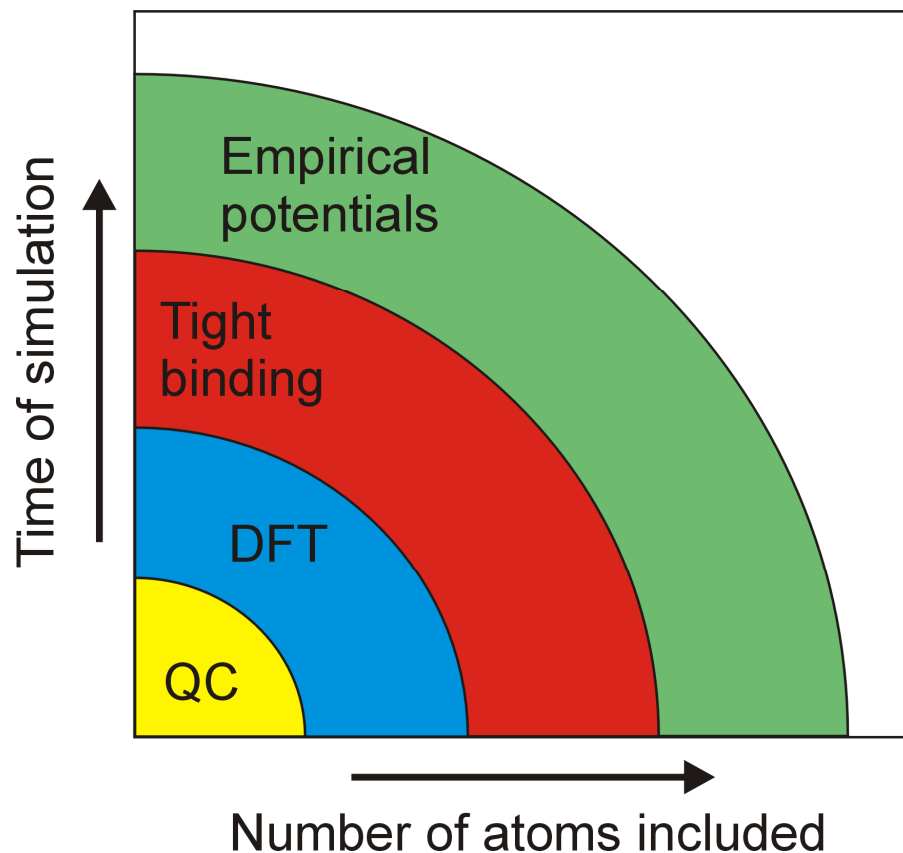
V porovnání s analytickou teorií i experimentem stále krátká historie (několik desítek let)

Po zpřístupnění dostatečně rychlých počítačů



nastal o to prudší rozvoj

Metody popisu interakcí mezi atomy



Od nejrychlejších =
nejméně přesných

- **Empirické potenciály**
(kapitola 4)
- **Tight binding**
(zástupce metod které jsou od
rozšíření DFT na ústupu)
- **Density Functional Theory**
(kapitola 8)
- **Quantum Chemistry**
(Hartree-Fock, post Hartree Fock aj.;
ještě přesnější a pomalejší než DFT)

Empirický potenciál

Základní zjednodušující předpoklad: atomy jsou (elasticky se srážející) kuličky. Někdy neutrální, někdy nabitě.

Empirický potenciál (force field) obsahuje

(1) Coulombický člen (*long range part*):

- přítomen pouze pokud uvažujeme že jsou atomy nabitě

(2) Členy působící na krátkou vzdálenost (*short range part*):

- přítomny vždy

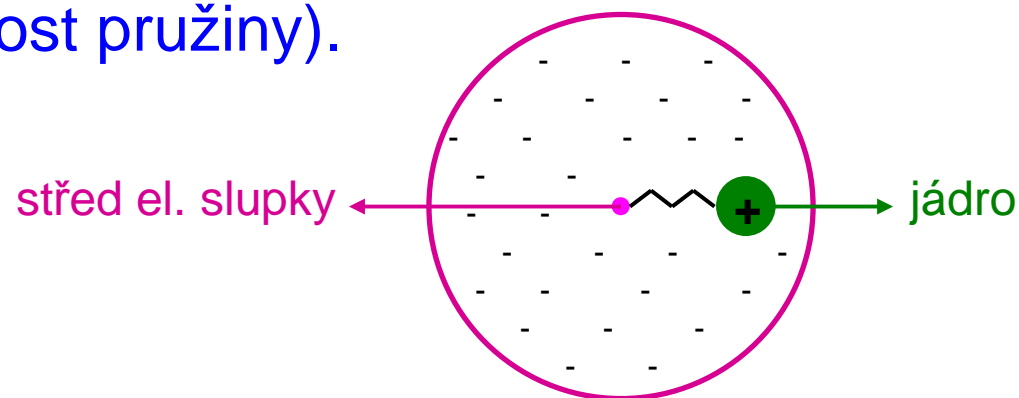
- někdy pojem "empirický potenciál" označuje pouze tyto *short range* členy

Long range (Coulombic) part

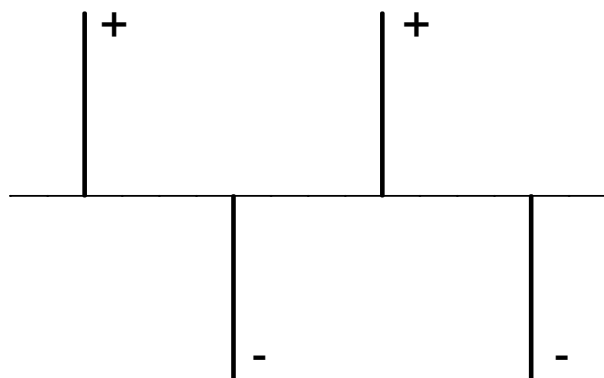
- (1) Ve studovaném systému je jediný prvek
⇒ náboje atomů jsou nulové
⇒ Coulombický člen smysl nemá
- (2) Ve studovaném systému je více prvků, ale s podobnými elektronegativitami (kovalentní vazby)
⇒ náboje atomů jsou skoro nulové
⇒ Coulombický člen není nutný
- (3) Ve studovaném systému je více prvků s odlišnými elektronegativitami (iontové vazby)
⇒ náboje atomů, mezi 0 a počtem valenčních elektronů (např. u Al_2O_3 O^{-x} a $\text{Al}^{+1.5x}$, 'x' mezi 0 a 2)
- (4) Ve studovaném systému je více prvků s velmi odlišnými elektronegativitami ("velmi iontové" vazby)
⇒ náboje atomů odpovídající počtu valenčních elektronů (např. u CaO O^{-2} a Ca^{+2})

Long range (Coulombic) part

- (5) V případě snahy o velkou sofistikovanost (za cenu velkého prodloužení doby výpočtu), např. u takzvaných *reactive bond order potentials* (podrobnosti později) mohou být **náboje proměnné** (každý atom má jiný, aktualizace po každé změně souřadnic).
- (6) Možnost započítat polarizovatelnost atomů (paralelně ke všem předchozím bodům): atom nemusí být jedna kulička, ale dvě kuličky (**jádro + střed elektronové slupky**) spojené pružinou. Celkový náboj viz výše, ale pro každý prvek máme dva další parametry (náboj elektronové slupky a tuhost pružiny).



Ewaldova suma

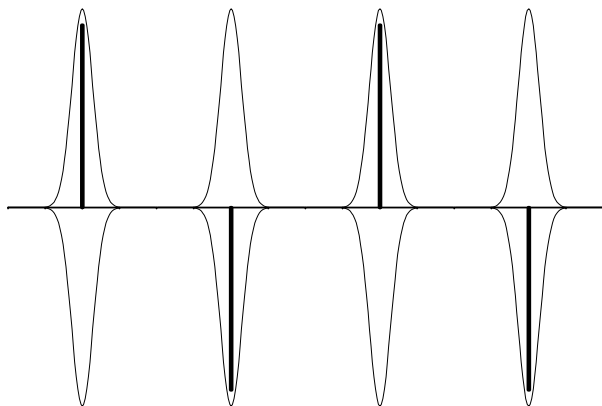


Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu
(Ize adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

$1/2 \sum_{\mathbf{R}} \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{R}|$ (\mathbf{R} je mřížkový vektor, $i \neq j$ pro $\mathbf{R} = \mathbf{0}$),
konverguje velmi špatně

v.t. cvičení
příklad A4 (Madelungova konstanta - 1D případ)
příklad 8 (Madelungova konstanta NaCl)

Ewaldova suma

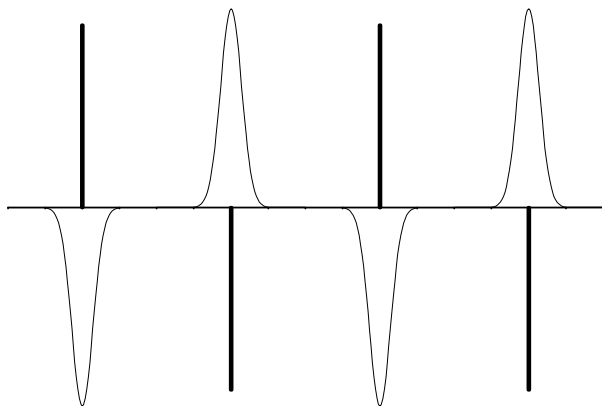


Výpočet elektrostatické interakce **bodových nábojů** v krystalu (lze adaptovat pro jakýkoliv systém s periodickými okrajovými podmínkami),

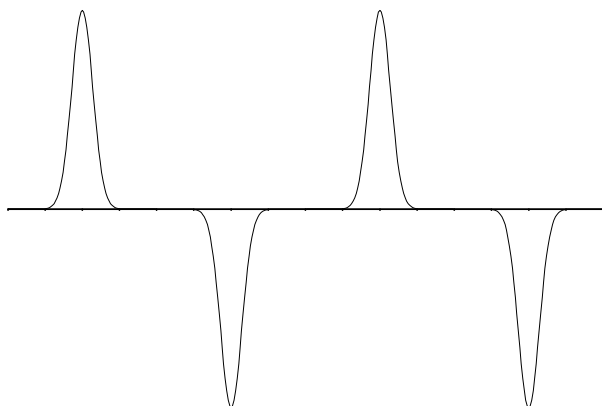
$$\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{R}} \sum_i \sum_j q_i q_j / |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{R}|$$
 (\mathbf{R} je mřížkový vektor, $i \neq j$ pro $\mathbf{R} = \mathbf{0}$),
konverguje velmi špatně

Nejčastější řešení (Ewald): ke každému **bodovému** náboji přičteme a odečteme obláček stejného (v absolutní hodnotě) náboje (např. gaussovský průběh - viz obrázek)

Ewaldova suma



Tuto část spočítáme v **reálném prostoru**: stejně velké náboje opačného znaménka se stíní ($\Rightarrow U \sim 1/r^2$ místo $1/r$), takže konvergence je tentokrát rychlá



Tuto část spočítáme v **reciprokém prostoru**: hladký periodický průběh tam přejde na rychle konvergující Fourierovu řadu

Short range part

(1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):

- energie závisí jen na délce vazby
- typicky pro iontové krystaly

(2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordinačních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*), úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)
- typicky pro kovalentně vázané materiály

(2a) **Reactive potentials** (REBO, REAXFF):

- extrémně sofistikovaná verze výše uvedeného

(3) **Embedded atom method** (EAM, MEAM):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí
- typicky pro kovy

Short range part

(1) **Two-body potentials** (Lennard-Jones, Buckingham, ...):

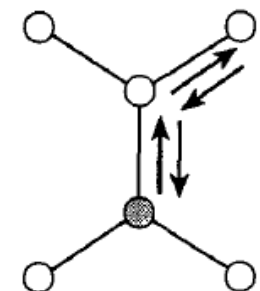
- energie závisí jen na délce vazby
- typicky pro iontové krystaly

(2) **Multibody potentials** (Stillinger-Weber, Brenner, ...):

- energie závisí i na širším okolí, konkrétně koordinačních číslech atomů, úhlech mezi vazbami (*3-body pot.*),
úhlech mezi vazbou a nějakou rovinou (*4-body pot.*)

Pro ilustraci že nejde popsat cokoliv jakkoliv:
pro některé dvojice možných struktur (např. fcc \times bcc) jde
ukázat že příslušný rozdíl energií je "fourth moment effect"
(závisí na čtvrtém momentu hustoty elektronových stavů)

- \Rightarrow z kvantového hlediska započítání přeskoků elektronu po dráze délky 4
- \Rightarrow z hlediska empirických potenciálů započítání sousedů studované vazby (multibody potential)



Two-body potentials

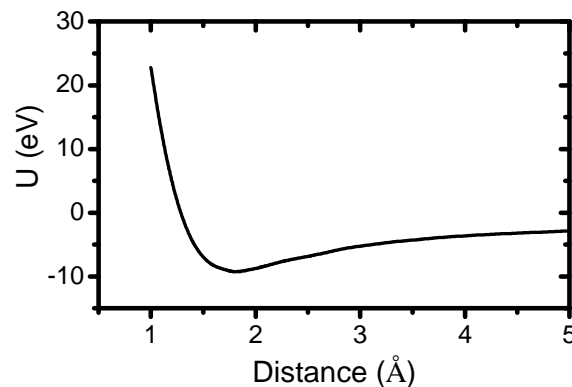
Nejjednodušší a nejintuitivnější (často však nepostačující)
možnost: energie závisí pouze na délce vazby (vzdálenosti
mezi atomy)

$U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, stručněji $U(r)$, pro jednu vazbu

$1/2 \sum_{i,j \neq i} U(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$ pro celý systém

Bez ohledu na konkrétní vzorec (ty jsou níže) platí že síla
($-dU(r)/dr$) by měla být

- přitažlivá pro dlouhé vzdálenosti
- odpuzivá pro krátké vzdálenosti



Příklad: Ti-N interakce (součet
short-range a coulombické)
v nc-TiSiN

[J. Houska et al, Surf. Coat. Technol. 203, 3348 (2009)]

Lennard-Jones (2-body)

Nejčastěji (i když hlavně ze setrvačnosti) citovaný pair potential z předpočítačových dob

$$U = Ar^{12} - Br^6 = \varepsilon[(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6]$$

kde r_m je poloha minima a ε energie v tom minimu

Br^6 : přitažlivý člen reprezentující van der Waalsovu sílu mezi dipóly

Ar^{12} : odpudivý člen, zvolený tak aby se v dobách pomalých nebo žádných počítačů dobře počítal ($[r^6]^2 = r^{12}$)

Pro demonstraci omezené užitečnosti: všechny jednoprvkové materiály popsané LJ potenciálem se chovají kvalitativně stejně (např. chtějí krystalizovat ve stejné struktuře), jen mají jinou mřížkovou konstantu a kohezní energii.

Jinými slovy: existuje jediný LJ materiál, A a B jen udávají v jakých jednotkách měříme délku a energii.

Buckingham (2-body)

Pro popis pevných látek je Buckinghamův potenciál dnes (právem) častěji používaný než např. Lennard-Jonesův

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^6 \text{ nebo } Ae^{-Br} - Cr^6$$

Obvykle včetně Coulombického členu (ten u LJ není zvykem)

$$U = Ae^{-r/\rho} - Cr^6 + q_1 q_2 / 4\pi\epsilon_0 r$$

výhody oproti LJ:

- fyzikálnější ($e^{-r/\rho}$ lze zdůvodnit, r^{12} nikoliv)
- vyšší flexibilita díky jednomu parametru navíc (včetně Coulombického členu dvěma parametry navíc)

nevýhoda oproti LJ:

- nefyzikální průběh pro $r \rightarrow 0$: $e^{-r/\rho}$ na rozdíl od r^{12} pro $r \rightarrow 0$ nediverguje, proto $U(0) = -\infty$, nikoliv ∞ jako u LJ (v praxi nevadí - atomy se tak blízko neocitnou)

Buckingham (2-body)

Lze nalézt mnoho různých nabití téhož potenciálu pro tentýž materiál ... viz např. uvedené příklady pro TiO_2 (některé uvažují i polarizovatelnost - poslední 4 sloupce; některé předpokládají že interakce Ti-Ti je čistě Coulombická)

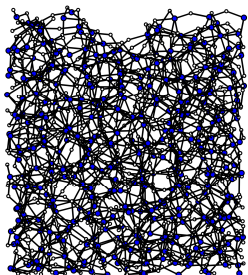
author	note	interaction	q1 (e)	q2 (e)	A (eV)	ρ (Å)	C (eV Å ⁶)	K1 (eV Å ⁻²)	shell charge1 (e)	K2 (eV Å ⁻²)	shell charge2 (e)
Collins 96	rigid O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0				
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0				
le Roux 97	polarized O	O-O	-2	-2	95253.3	0.16117	0	53963.1	-2.71547	53963.1	-2.71547
		Ti-O	4	-2	186862	0.227815	0			53963.1	-2.71547
Grimes 94	full charge	O-O	-2	-2	9547.96	0.21916	32	54.8	-2.8	54.8	-2.8
		Ti-O	4	-2	2549.4	0.2989	0	181.2	-0.1	54.8	-2.8
	partial charge	O-O	-1.75	-1.75	2230386.3	0.1429	321	32.2	-2.23	32.2	-2.23
		Ti-O	3.5	-1.75	1889.4	0.2989	0	121.2	-0.1	32.2	-2.23
Postl 86	rutile	O-O	-2	-2	180079	0.3086	0				
	anatase	O-O	-2	-2	205058	0.3029	0				
	brookite 1	O-O	-2	-2	193175	0.3055	0				
	brookite 2	O-O	-2	-2	186146	0.3072	0				
	rutile	Ti-O	4	-2	416350	0.2639	0				
	anatase	Ti-O	4	-2	440826	0.2607	0				
	brookite	Ti-O	4	-2	430199	0.262	0				
Bush 94		O-O	-2	-2	25.41	0.6937	32.32	20.53	-2.513	20.53	-2.513
		Ti-O	4	-2	2088.107	0.2888	0	253.6	1.678	20.53	-2.513
Catlow 77		O-O	-2	-2	22764.3	0.149	112.2	86.4	-2.53	86.4	-2.53
& Lewis 85		Ti-O	4	-2	754.2	0.3879	0	37.3	2.89	86.4	-2.53
Matsui 91		Ti-Ti	2.196	2.196	31124.0	0.154	5.2476				
		O-O	-1.098	-1.098	11784.0	0.234	30.2262				
		Ti-O	2.196	-1.098	16960.0	0.194	12.5943				

Buckingham (2-body)

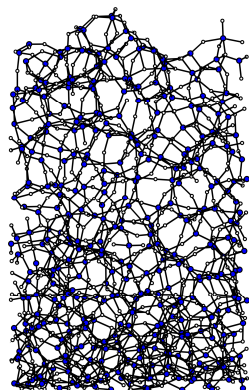
Pro všechny výše uvedené potenciály platí, že reálně existující krystalické fáze představují (lokální) energetická minima

Při modelování růstu materiálů však všechny výše uvedené potenciály na správný výsledek nevedou \Rightarrow před ostrým použitím testovat !

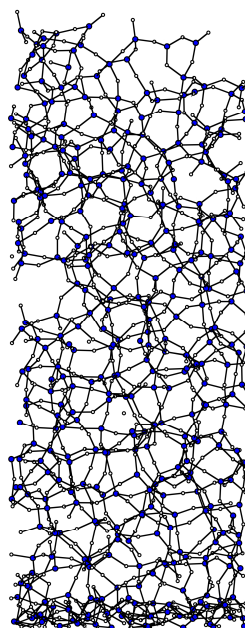
Matsui 91



Postl 86



Collins 96



Příklad: růst amorfního TiO_2
(250 Ti + 500 O, vždy 1 eV)

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \chi_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

kde $f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ} \\ 0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})] & \text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ} \\ 0 & \text{pro } r_{ij} > S_{IJ} \end{cases}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

a především $\chi_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I^{\eta_I} [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})]^{\eta_I})^{-1/2 \eta_I}$

kde $g(\theta_{ijk}) = 1 + c_I^2/d_I^2 - c_I^2/[d_I^2 + (h_I - \cos \theta_{ijk})^2]$

v klíčové funkci

$$\gamma = f(\chi_{IJ}, \beta_I, \beta_J, n_I, n_J, c_I, c_J, d_I, d_J, h_I, h_J, r_{ik}, r_{jk}, \theta_{jik} \text{ přes všechna } k)$$

je ukryta slíbená závislost vazebné energie na okolí vazby

Tersoff (3-body)

$$U_{ij} = f_C(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) - \chi_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (i,j,k \text{ značí atom; } I,J,K \text{ značí prvek})$$

kde $f_R(r_{ij}) = A_{IJ} \exp(-a_{IJ} r_{ij})$

$$f_A(r_{ij}) = B_{IJ} \exp(-b_{IJ} r_{ij})$$

$$f_C(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & \text{pro } r_{ij} \leq R_{IJ} \\ 0.5 + 0.5 \cos[\pi(r_{ij} - R_{IJ}) / (S_{IJ} - R_{IJ})] & \text{pro } R_{IJ} < r_{ij} \leq S_{IJ} \\ 0 & \text{pro } r_{ij} > S_{IJ} \end{cases}$$

(jen zajišťuje hladký pokles k nule)

a především $\chi_{ij} = \chi_{IJ} (1 + \beta_I^{\eta} [\sum f_C(r_{ik}) \omega_{IK} g(\theta_{ijk})]^{\eta})^{-1/2\eta}$



zobecněné - neceločíselné - koordinační
číslo (studovanou vazbu nepočítaje)

Tersoff (3-body)

Počet fitovaných parametrů se stává velmi vysokým, např. 45 pro tříprvkový systém (jako je SiNH - viz tabulka)

±

Atom	A eV	a Å ⁻¹	B eV	b Å ⁻¹	R Å	S Å	β -	η -	c -	d -	h -
N	6368.14	5.43673	511.76	2.7	1.8	2.1	5.2938e-3	1.33041	20312	25.5103	-0.56239
Si	1830.8	2.4799	471.18	1.7322	2.7	3.0	1.1e-6	0.78734	100390.0	16.217	-0.59825
H	86.712	3.7879	43.5310	1.98	0.8	1.0	4.0	1.0	0.0	1.0	1.0

(a)

Atom pair		χ -	ω -
N	N	0.0	1.0
N	Si	0.65	1.0
N	H	0.76	1.0
Si	Si	1.0	1.0
Si	H	0.78	1.0
H	H	1.0	1.0

(b)

Různé značení stejných veličin v různých zdrojích, např.

- $a_{IJ} = (a_i + a_j)/2$ (ekvivalent pro b_{IJ})
- $A_{IJ} = (A_i A_j)^{0.5}$ (ekvivalenty pro B_{IJ} , R_{IJ} , S_{IJ})
- $a = \lambda = \lambda_1$, $b = \mu = \lambda_2$, $\eta = n$, $h = \cos \theta_0$
- $(S-R)/2 = D$, $(S+R)/2 = R'$

Reactive force field (ilustrativně)

$$E = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H}} + E_{\text{vdW}} + E_{\text{Coul}}$$

jen jako příklad (více verzí; více konvencí jak členy značit)

E_{b} = bond energy

E_{lp} = lone-pair energy

E_{over} = overcoordination energy

E_{under} = undercoordination energy

E_{val} = valence angle energy

E_{pen} = double-bond valence angle penalty

E_{coa} = valence angle conjugation energy

E_{tors} = torsion energy

E_{conj} = conjugation energy

E_{H} = hydrogen bond energy

E_{vdW} = van der Waals energy

E_{Coul} = Coulomb energy (náboje jsou průběžně updatované)

Fitovaných parametrů už nejsou desítky ale stovky

Embedded atom method

- Jak uvedeno výše: energie závisí (kromě 2-body interakce) i
- na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku a
 - na energii plynoucí z toho že atom v tomto oblaku sám sedí

Embedded atom method (EAM)

- pro každou dvojici prvků 1 řada dat: 2-body interakce
- pro každý prvek dvě další řady dat: electron cloud contributing function a embedding function
- celkem tedy $N(N+1)/2 + 2N$ řad

Modified EAM (MEAM)

- electron cloud contributing function závisí i na úhlu (obláček náboje kolem jádra atomu není izotropní, ale respektuje symetrii krystalu)

EAM - příklady přesnosti

Thermal expansion coefficient (10^{-6} K^{-1})

Element	EAM	Experiment
Cu	16.4	16.7
Ag	21.1	19.2
Au	12.9	14.1
Ni	14.1	12.7
Pd	10.9	11.5
Pt	7.8	8.95

Melting temperature (K)

Element	EAM	Experiment
Cu	1340	1358
Ag	1170	1234
Au	1090	1338
Ni	1740	1726
Pd	1390	1825
Pt	1480	2045

Activation energy for self-diffusion (eV)

Element	EAM	Experiment
Cu	2.02	2.07
Ag	1.74	1.78
Au	1.69	1.74
Ni	2.81	2.88
Pd	2.41	< 2.76
Pt	2.63	2.66

Software - klasické výpočty

Hlavním problémem není napsat program integrující pohybové rovnice, ale získat vhodný empirický potenciál (viz výše)



Existuje mnoho programů, obvykle zdarma

U "exotičtějších" empirických potenciálů je třeba vybrat program kde je daný EP implementován (pro některé EP přímo existuje jednoúčelový specializovaný software)

Příklad 1: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS), www.lammps.org
- asi nejdůležitější

Příklad 2: DL-POLY, www.ccp5.ac.uk/software
- ze specialit které v LAMMPS (zatím) chybí je implementována např. polarizovatelnost atomů

Hlavní simulační algoritmy

(pro danou množinu atomů a simulační buňku)

Většina níže uvedeného platí bez ohledu na metodu popisu interakcí (tj. nejen pro empirické potenciály)

- 1) Automatická optimalizace geometrie, tj. hledání struktury s nejnižší energií (nikoliv globálního minima, ale lokálního minima v jehož blízkosti je výchozí geometrie)
- 2) Výpočet energie pro několik geometrií (několik lokálních minim) - zajímají nás rozdíly energií
- 3) Sledování časového vývoje systému, tzv. molekulární dynamika (název se používá i pro pevné látky)
- 4) Kombinace výše uvedeného (optimalizace geometrie následovaná MD, proměná množina atomů při modelování růstu vrstev, atd.)

Využití MD pro simulace růstu vrstev

Nadprůměrně oceňovaná aplikace výpočtů - nejen kvůli objektivní užitečnosti, ale také díky intuitivnosti / snadné srozumitelnosti i pro teoreticky neškolené experimentalisty

Prerekvizity na straně teorie

- interakční potenciál (force field) zahrnující všechny přítomné prvky (pokud chceme modelovat i nukleaci tak včetně substrátu)
- program kde je použití tohoto potenciálu implementováno

Prerekvizity na straně experimentu

- vědět z jakých atomů nebo radikálů vrstva roste (u CVD to není samozřejmost), pokud to není testovaným parametrem
- vědět na čem roste, pokud chceme modelovat i nukleaci (souřadnice atomů, ne jen označení typu 'vlákna bavlny')

Využití MD pro simulace růstu vrstev

(simulační algoritmus)

Velmi intuitivní - co nejděrněji reprodukuje experiment

- 1) **Substrát** nebo již existující část rostoucího krystalu
(volíme horizontální velikost, složení, strukturu, teplotu T)
- 2) **Nové atomy** / molekuly nad povrchem
(volíme složení toku částic a jejich energie E)
- 3) **Fixed-energy (NVE) run** (kontrolujeme jen T substrátu)
(srážky atomů, zánik a vznik vazeb, předání energie do objemu vrstvy)
- 4) **Fixed-temperature (NVT) run**
(odstranění přebytečné energie, obnovení depoziční teploty)
- 5) **Odstranění** odprášených / desorbovaných částic a návrat do bodu 2 (typicky tisíce cyklů)

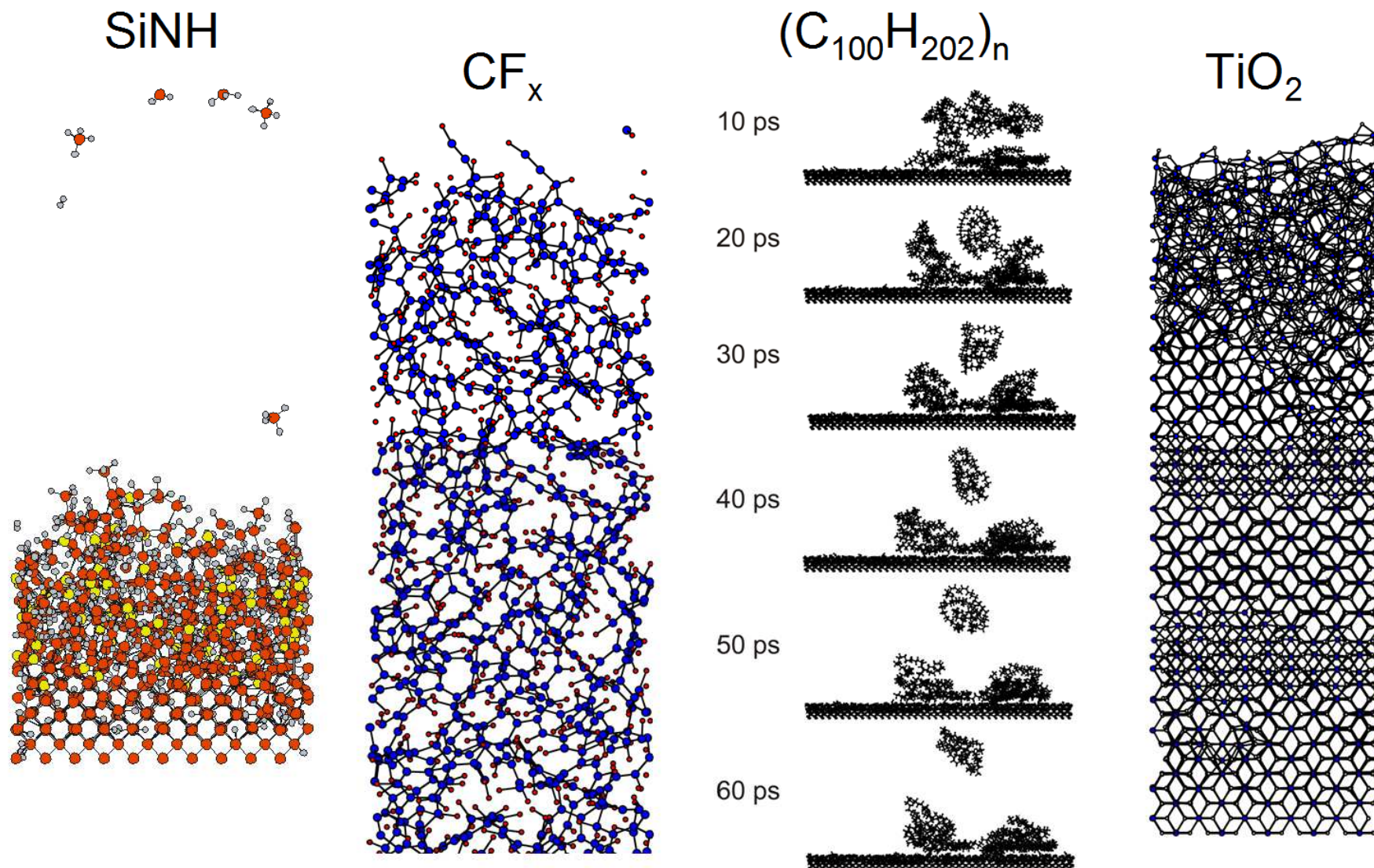
Využití MD pro simulace růstu vrstev

(shrnutí výhod)

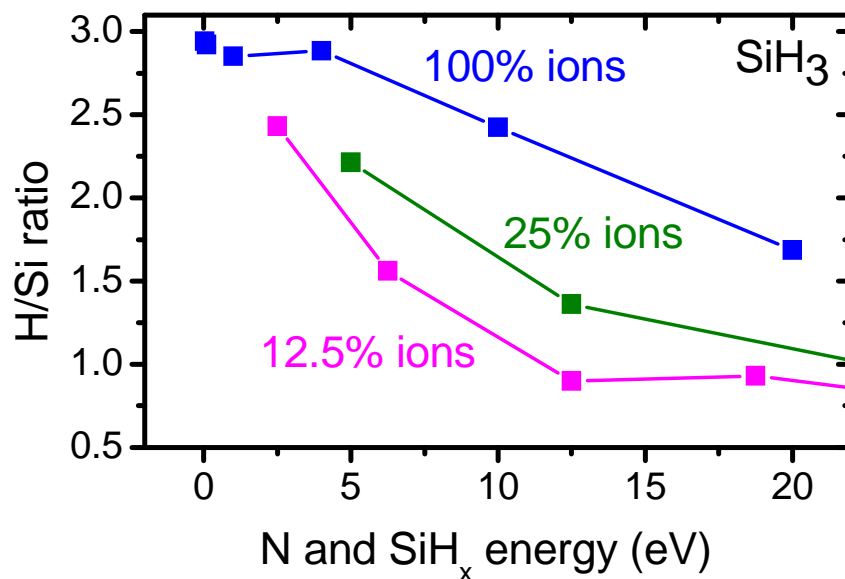
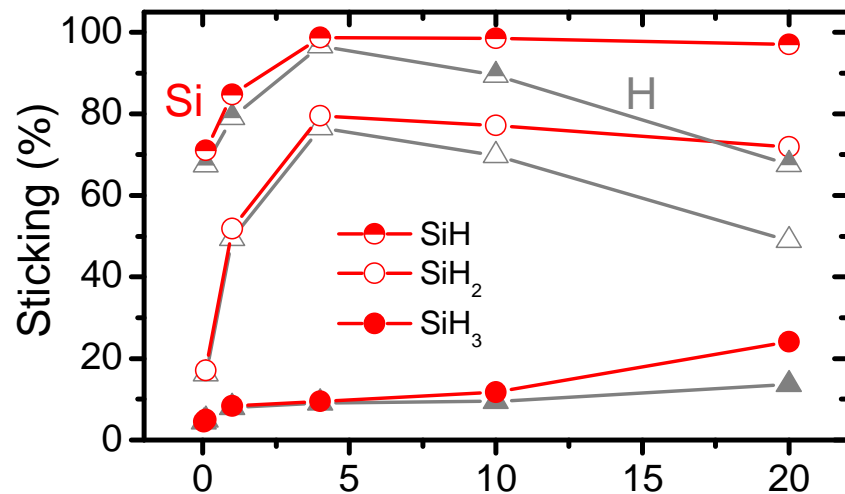
- 1) Je možné studovat zvlášť (podmínky nutné pro) nukleaci krystalů a zvlášť (podmínky nutné pro) růst krystalů (pokud obejdeme nukleaci použitím krystalického "substrátu"). Při experimentu typicky dochází k obojímu současně.
- 2) Je možné oddělit vliv jednotlivých částí celkového toku částic (kov \times kyslík, pomalé \times rychlé, atd.) pomocí modelování individuálních dopadů). Při experimentu je rostoucí vrstva bombardována vším současně.
- 3) Je možné snadno oddělit vliv jednotlivých procesních parametrů (například teploty a energie dopadajících částic).

Využití MD pro simulace růstu vrstev

(ilustrace použitelnosti pro široké spektrum materiálů)



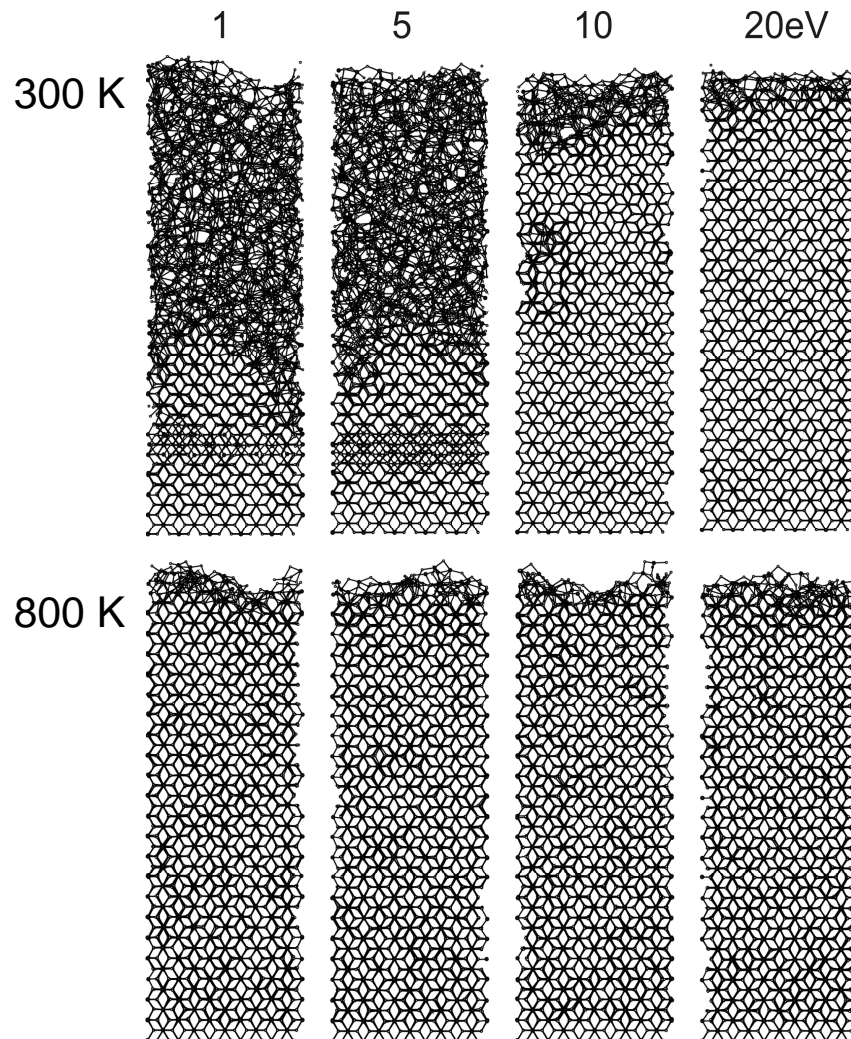
Příklad 1 - růst SiNH z $\text{SiH}_4 + \text{N}_2$



- Radikálů SiH_3 je v plazmatu nejvíc, ale mají mnohem nižší koeficient ulpění než SiH_2 (a SiH) \Rightarrow jednotlivé radikály mají jiné relativní důležitosti než co naznačují pouhé analýzy složení plazmatu
- Při růstu z SiH_3 je poměr H/Si nižší (resputtering H silnější)
 - pro vyšší energii na částici
 - pokud je stejná celková energie rozdělena mezi méně částic

Příklad 2 - růst TiO_2

rutil (zde) \times anatas (příští slide)



■ Experiment:

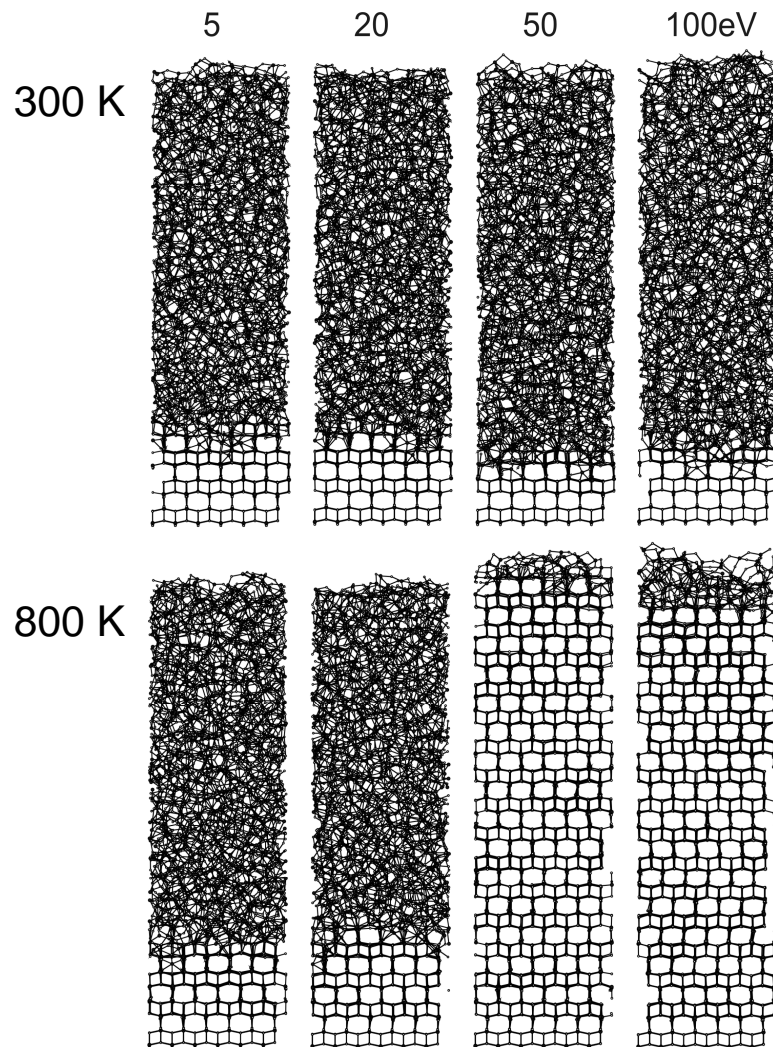
- depozice rutilu vyžaduje vyšší E a/nebo T

■ Simulace:

- vyšší E a/nebo T je třeba jen pro nukleaci
- když už jednou nukleuje tak rutil naopak roste v širším rozsahu podmínek než anatas

Příklad 2 - růst TiO_2

rutil (minulý slide) × anatas (zde)



■ Simulace:

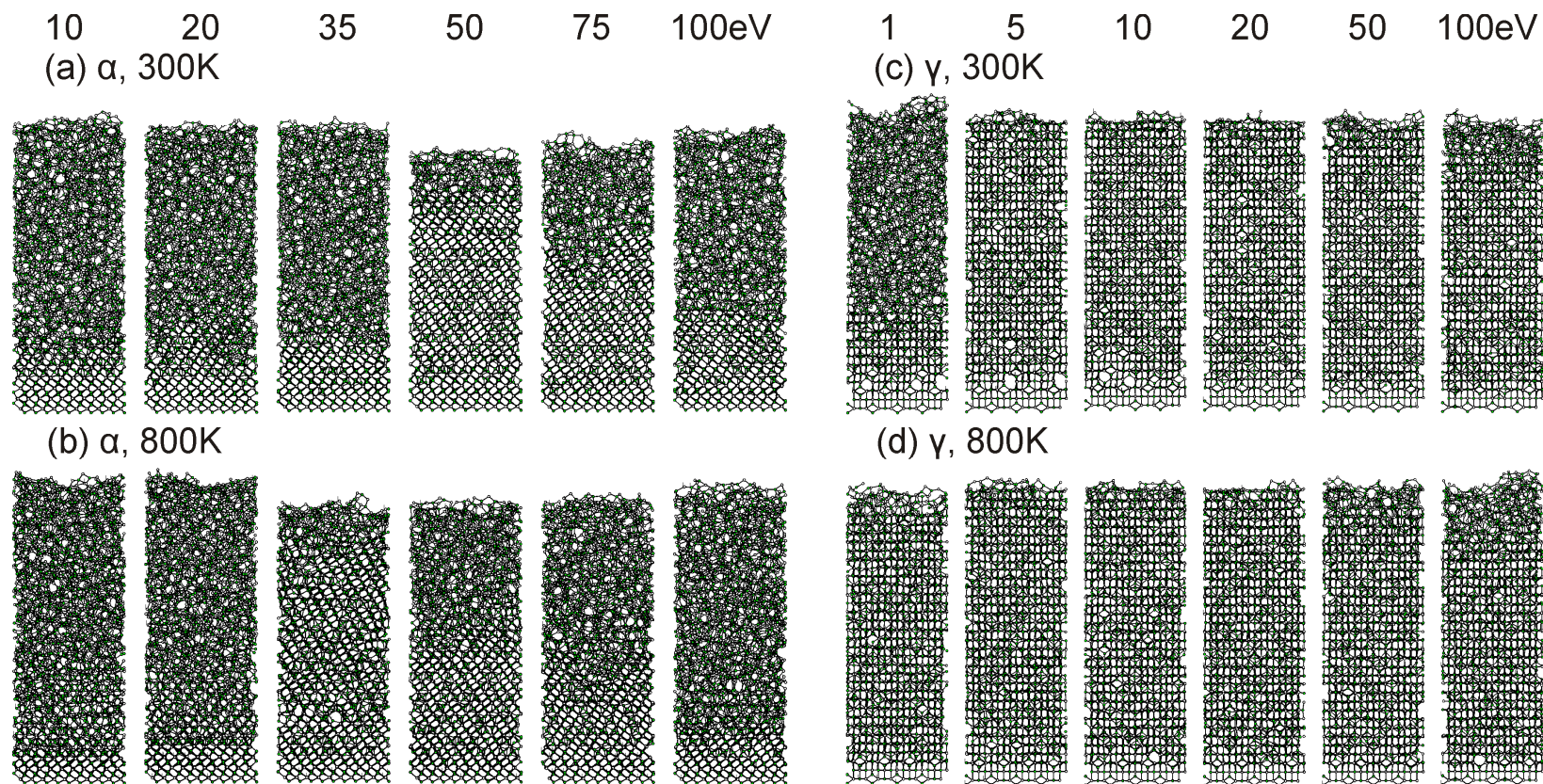
- amorfizace pro příliš nízkou E , příliš nízkou T
- amorfizace dokonce i pro příliš vysokou E (zde neukázáno)



■ Kvalitativní rozdíl

- přítomnost anatasu je kontrolována jeho růstem
- přítomnost rutilu je kontrolována jeho nukleací

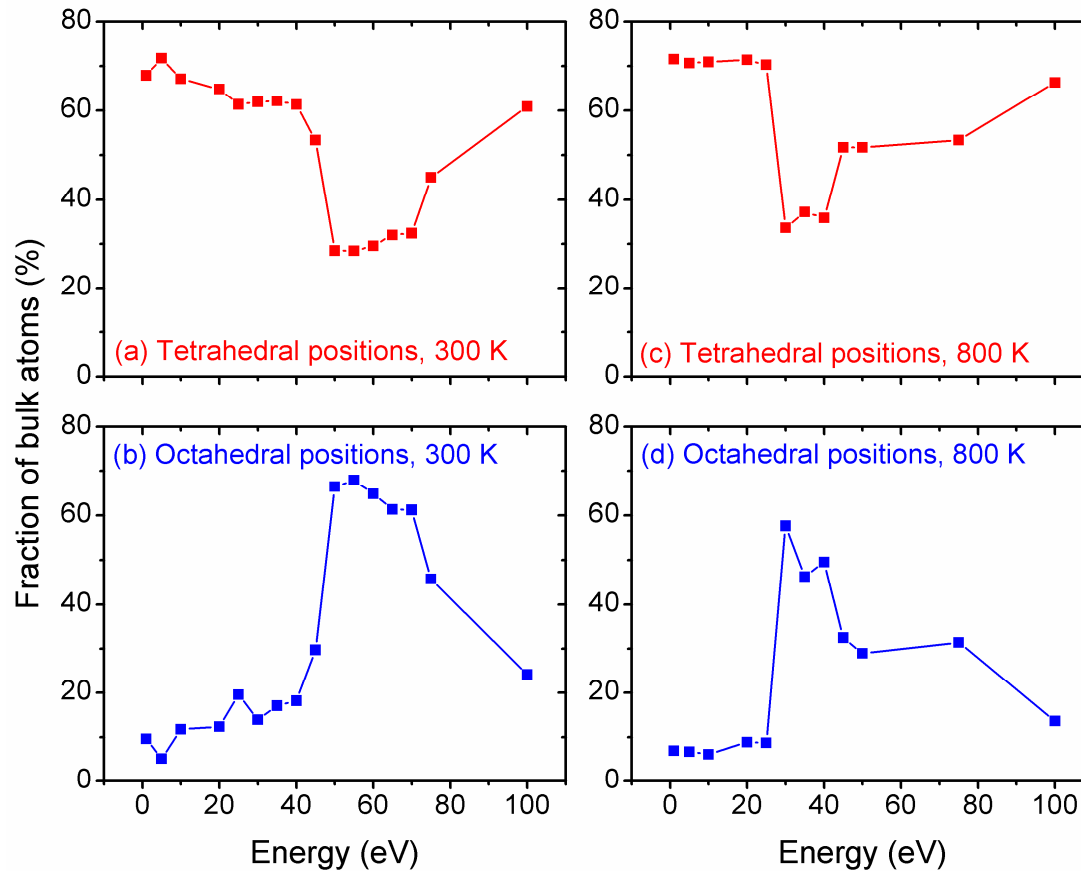
Příklad 3 - růst Al_2O_3



- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$: energiové okno
 - 50 eV pro 300 K
 - 35 eV pro 800 K

- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: růst pro téměř jakoukoliv energii

Příklad 3 - růst $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$



- **příliš nízká E :**

nedostatečná pro
zaražení Al do
oktahedrálních pozic

- **příliš vysoká E :**

hromadění ionty
indukovaných defektů,
vedoucí nakonec k amorfizaci

Software - vizualizace

Příklad jednoduchého programu: **XBS** (Balls + Sticks)

1) Soubor se souřadnicemi atomů (GEOMETRY.xyz)
převédeme do formátu kterému xbs rozumí (wann.bs)

2) Na konec souboru wann.bs přidáme informace o průměru
a barvě kuliček, průměru a barvě vazeb, maximální délce
vazeb (2.3 Å pro Ti-O), měřítku (*scale*), kroku při rotaci (*inc*)

```
# usage:
# awk -f awk.wann GEOMETRY.xyz

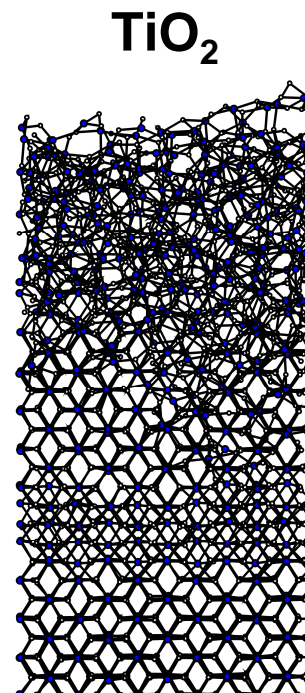
BEGIN { system("/bin/rm -f wann.bs") }

    { print "atom ",$1,$2,$3,$4 >> "wann.bs" }

END { print "spec Ti 0.25 grey "      >> "wann.bs"
      print "spec O 0.15 black"      >> "wann.bs"

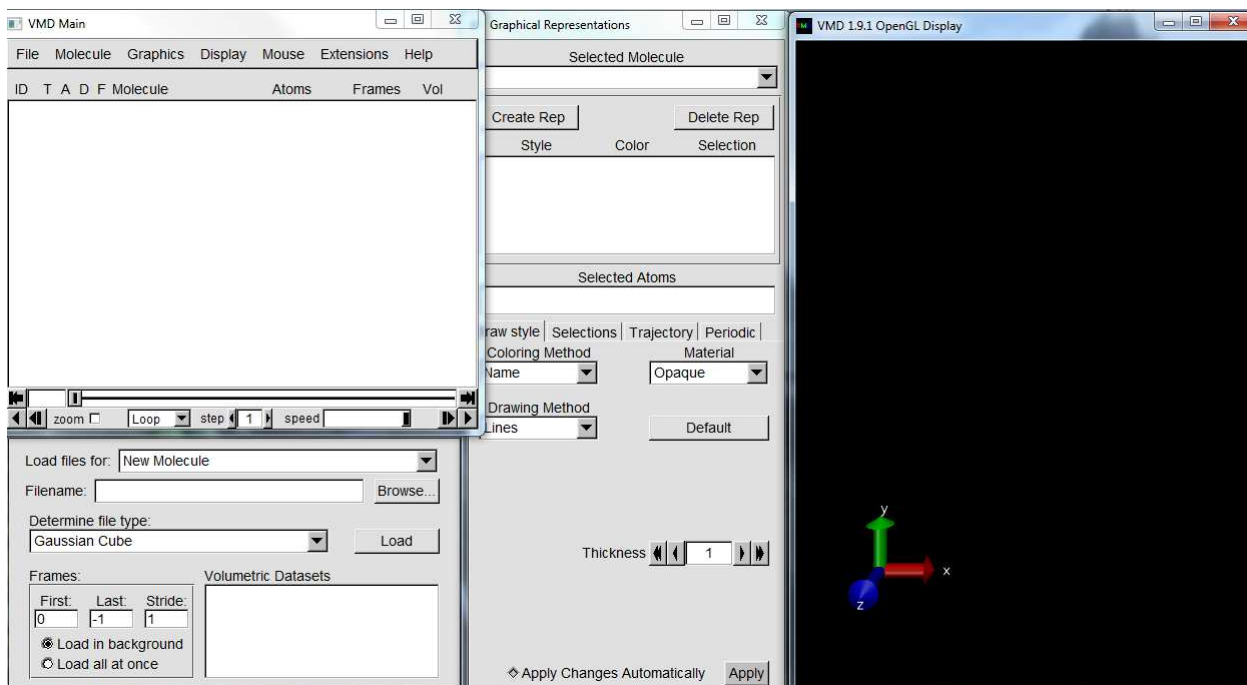
      print "bonds O Ti 0",2.3,"0.02 grey" >> "wann.bs"

      print "inc 3"                  >> "wann.bs"
      print "scale 50"                >> "wann.bs"
      system("xbsa wann")
    }
```



Software - vizualizace

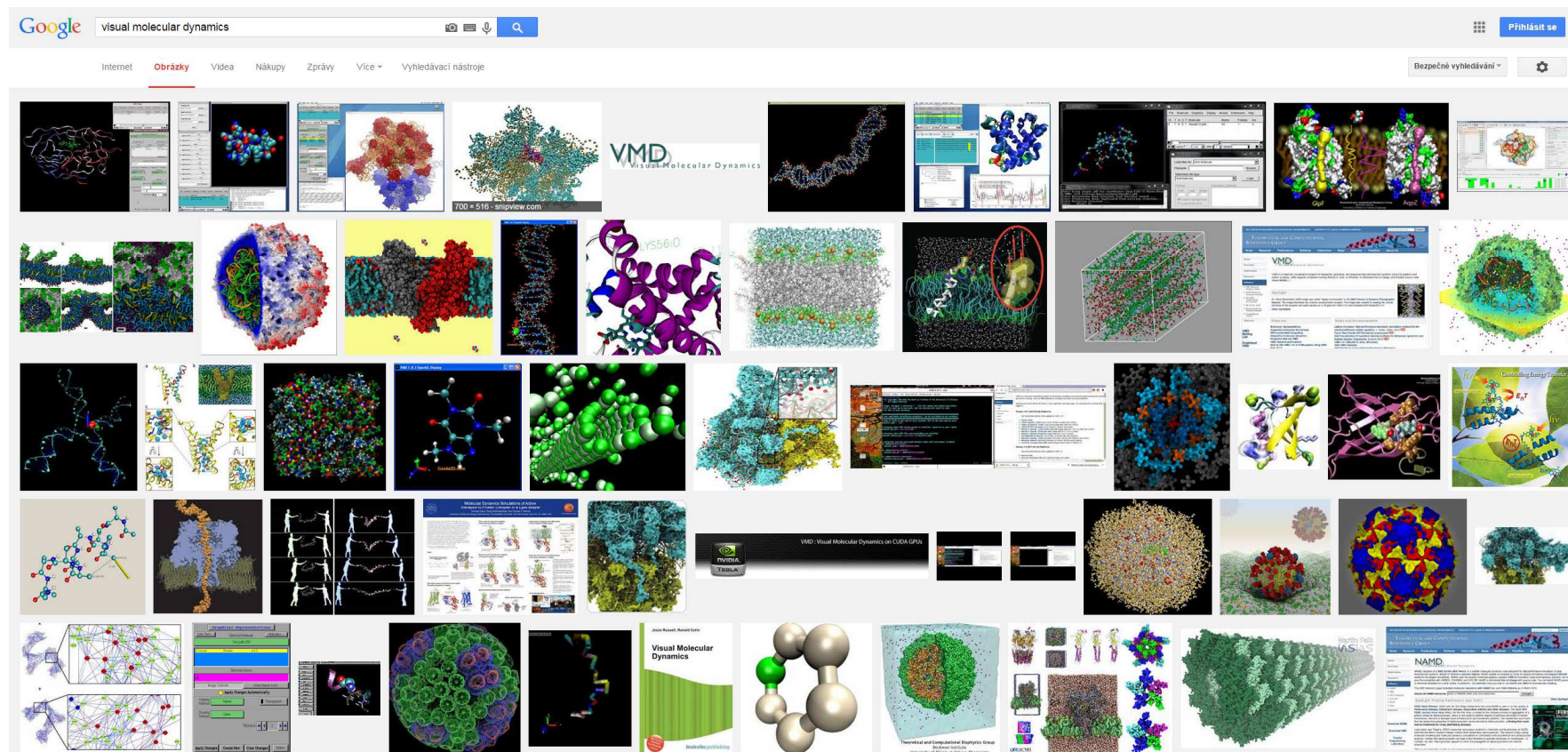
Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)



- Rozumí výstupním souborům mnoha programů
- Balls and Sticks umí také (ale méně user friendly než XBS)
- Umí mnoho dalšího, včetně vizualizace spojitých veličin jako je elektronová hustota

Software - vizualizace

Příklad mocnějšího programu: **VMD** (Visual Molecular Dyn.)



5) Role volných elektronů

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

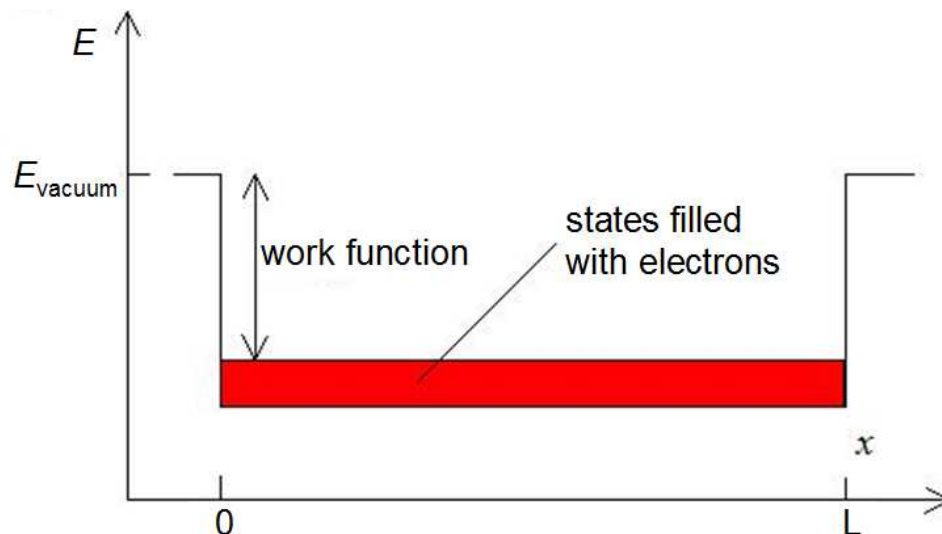
- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Model volných elektronů

- Zatím jen volné elektrony = el. plyn v potenciálové jámě
- bez ohledu na to kde se tam vzaly (pásová teorie později)
 - bez ohledu na kationty na dně jámy (tj. dno vyhladíme)

Zodpovědnost za

- elektrickou vodivost (100%)
- tepelnou vodivost (90% apod., paralelně k fononům)
- tepelnou kapacitu (1% apod., paralelně k fononům)



Model volných elektronů

hustota stavů

- Zatím jen volné elektrony = el. plyn v potenciálové jámě
- bez ohledu na to kde se tam vzaly (pásová teorie později)
 - bez ohledu na kationty na dně jámy (tj. dno vyhladíme)

$$\Psi = 1/\sqrt{V} \cdot \exp(i[\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t])$$

kde podobně jako v kapitole 3 o fononech (běžící vlna respektující okrajovou podmínku, rovnou pro 3D)

$$\mathbf{k} = 2\pi/L \cdot (n_x, n_y, n_z) \Rightarrow \text{objem 1 stavu v k-prostoru je } (2\pi/L)^3$$

počet stavů v kouli o poloměru k : $2 \times 4\pi/3 \cdot k^3 / (2\pi/L)^3 = V/3\pi^2 \cdot k^3$

- u fononů $3 \times$ kvůli podélné a dvěma příčným polarizacím
- u elektronů $2 \times$ kvůli spinu

na rozdíl od kapitoly 3 o fononech: energie jednoho stavu

$$\varepsilon = \hbar^2/2m \cdot (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \hbar^2/2m \cdot k^2$$

Model volných elektronů

hustota stavů

počet stavů v kouli o poloměru k : $2 \times 4\pi/3 \cdot k^3 / (2\pi/L)^3 = V/3\pi^2 \cdot k^3$

energie jednoho stavu: $\varepsilon = \hbar^2/2m \cdot (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \hbar^2/2m \cdot k^2$

oba vzorce dohromady \Rightarrow

stavů v kouli o poloměru k : $N(\varepsilon) = V/3\pi^2 \cdot (2m\varepsilon/\hbar^2)^{3/2}$

hustota stavů: $D(\varepsilon) = dN(\varepsilon)/d\varepsilon = V/2\pi^2 \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} = 3/2 \cdot N/\varepsilon$

popř. na jednotku objemu: $g(\varepsilon) = 1/2\pi^2 \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} = 3/2 \cdot n/\varepsilon$

Po dosazení hustoty elektronů $n = N/V$:

Fermiho vlnočet $k_F = (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$

Fermiho hybnost $p_F = \hbar k_F = \hbar \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$

Fermiho rychlost $v_F = \hbar k_F/m = (\hbar/m) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{1/3}$

Fermiho energie $E_F = \hbar^2 k_F^2/2m = (\hbar^2/2m) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{2/3}$

střední energie $\langle \varepsilon \rangle = (\int \varepsilon)/n = 3/5 \cdot E_F$

Fermiho teplota $T_F = E_F/k_B$

v.t. cvičení
příklad A5 (energie a tlak elektronového plynu)

Model volných elektronů

hustota stavů

Typické hodnoty veličin z minulého slidu pro vybrané kovy

prvek	z	n	k_F	v_F	E_F	T_F
		10^{28} m^{-3}	\AA^{-1}	10^6 ms^{-1}	eV	10^4 K
Li	1	4.70	1.11	1.29	4.72	5.48
Na	1	2.65	0.92	1.07	3.23	3.75
K	1	1.40	0.75	0.86	2.12	2.46
Cu	1	8.45	1.36	1.57	7.00	8.12
Ag	1	5.85	1.20	1.39	5.48	6.36
Be	2	24.2	1.93	2.23	14.14	16.41
Mg	2	8.60	1.37	1.58	7.13	8.27
Ca	2	4.60	1.11	1.28	4.68	5.43
Zn	2	13.1	1.57	1.82	9.39	10.9
Al	3	18.1	1.75	2.02	11.63	13.49
Ga	3	15.3	1.65	1.91	10.35	12.01
Pb	4	13.2	1.57	1.82	9.37	10.87
Sn	4	14.5	1.62	1.88	10.03	11.64

Model volných elektronů

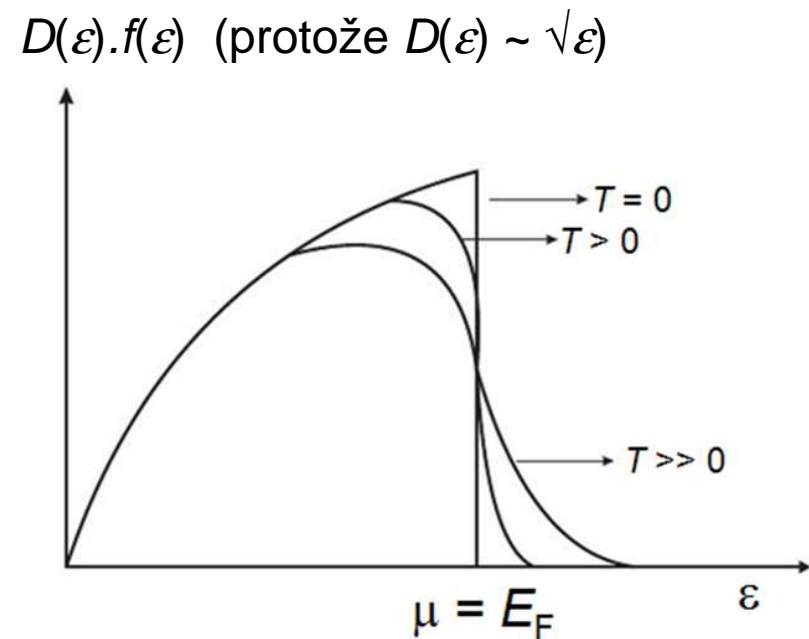
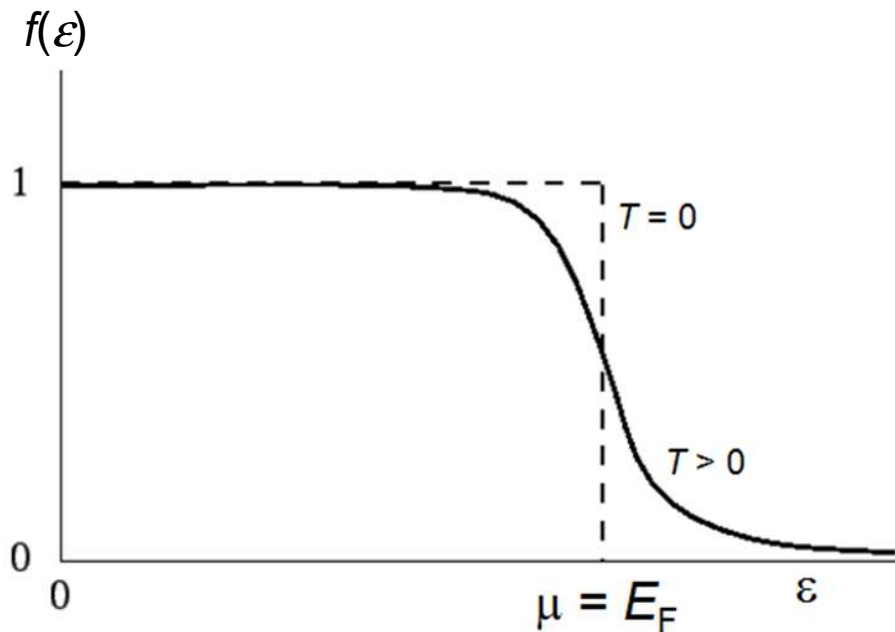
obsazení stavů

elektrony jsou fermiony, tj.
respektují Fermi-Diracovo rozdělení

E_F (energie stavu s obsazeností 0.5)
má význam chemického potenciálu μ

v.t. cvičení
příklad 10 (odvození B-E a F-D rozdělení)

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$



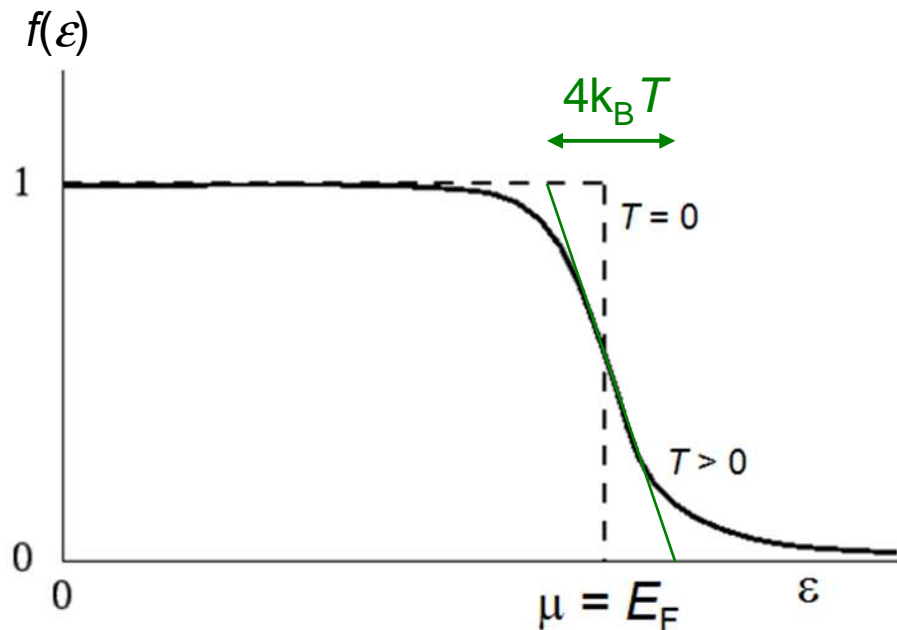
Model volných elektronů

obsazení stavů

elektrony jsou fermiony, tj.
respektují Fermi-Diracovo rozdělení

E_F (energie stavu s obsazeností 0.5)
má význam chemického potenciálu μ

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}$$



$$[df(\varepsilon)/d\varepsilon]_{\mu} = -1/4k_B T$$



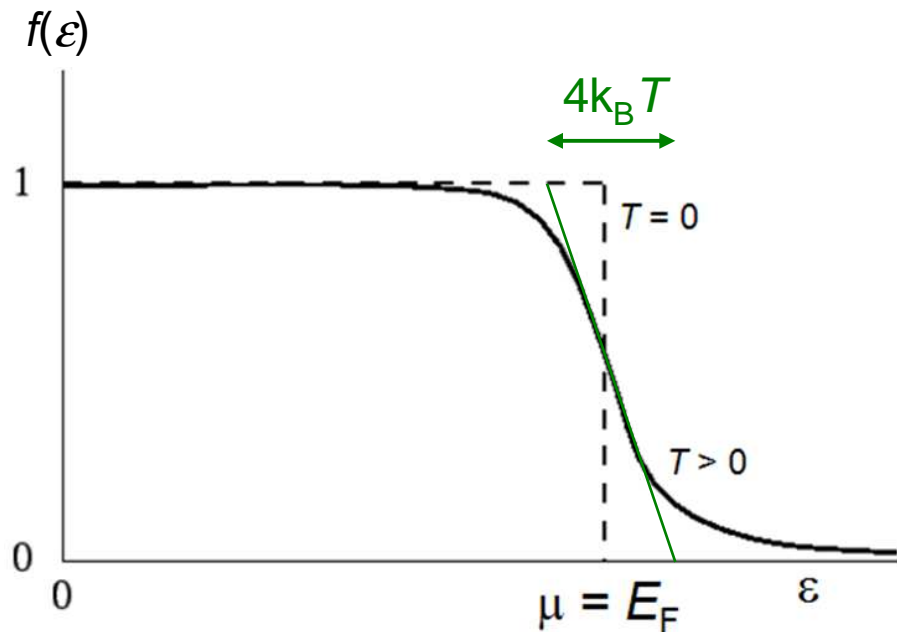
šířka rozmazání
obsazenosti stavů je
 $\approx 4k_B T$

Tepelná kapacita elektronů

o 4 slidy výše: $D(\varepsilon) = dN(\varepsilon)/d\varepsilon = V/2\pi^2 \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} = 3/2 \cdot N/\varepsilon$

FD: plocha trojúhelníků je $1/2 \cdot k_B T$, vzdálenost těžišť je $4/3 \cdot k_B T$,
zahřátím z 0 na T tedy stoupne energie o $\Delta E \approx 2/3 \cdot k_B^2 T^2 \cdot D(E_F)$

Přesný výpočet: $\Delta E = \pi^2/6 \cdot k_B^2 T^2 \cdot D(E_F)$



Tepelná kapacita elektronů

o 4 slidy výše: $D(\varepsilon) = dN(\varepsilon)/d\varepsilon = V/2\pi^2 \cdot (2m/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon} = 3/2 \cdot N/\varepsilon$

FD: plocha trojúhelníků je $1/2 \cdot k_B T$, vzdálenost těžišť je $4/3 \cdot k_B T$, zahrátím z 0 na T tedy stoupne energie o $\Delta E \approx 2/3 \cdot k_B^2 T^2 \cdot D(E_F)$

Přesný výpočet: $\Delta E = \pi^2/6 \cdot k_B^2 T^2 \cdot D(E_F)$

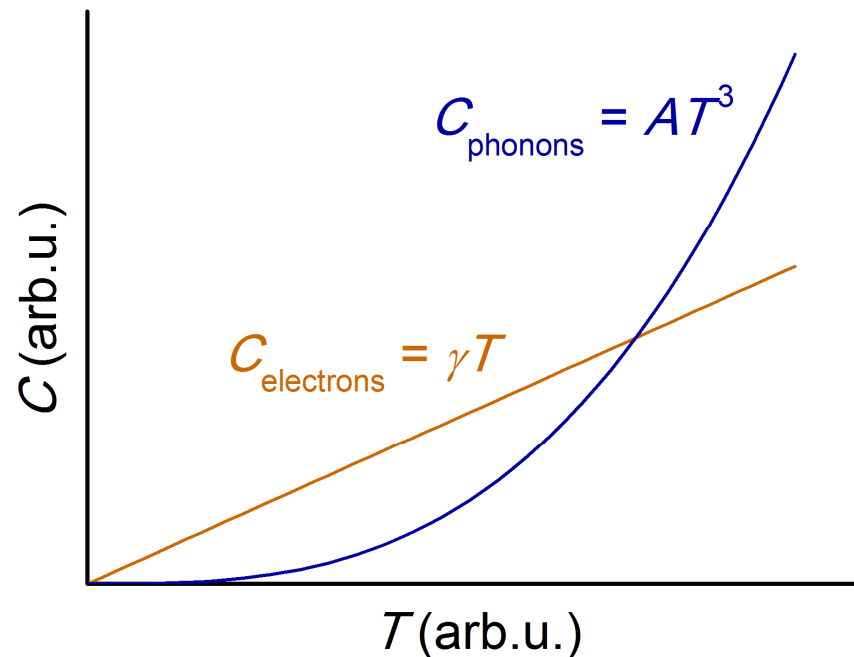
$C_{el} = \pi^2/3 \cdot k_B^2 T \cdot D(E_F) = \pi^2/2 \cdot k_B^2 N \cdot T/E_F = \pi^2/2 \cdot k_B N \cdot T/T_F$
popř. na jednotku objemu $\pi^2/2 \cdot k_B n \cdot T/T_F$
nebo na 1 mol $\pi^2/2 \cdot R \cdot T/T_F$

$T_F \approx 10^4 - 10^5 \text{ K} \Rightarrow$ při běžné T je C_{el} řádově menší než v případě volných částic neznajících Pauliho princip a F-D rozdělení ($C_{free} = 3/2 \cdot R$) a je jen procentovou korekcí k $C_{ph} \approx 3R$

Při nízkých teplotách jde však elektronový příspěvek ($\sim T$) k nule pomaleji než fononový příspěvek ($\sim T^3$)

Tepelná kapacita elektronů

Při nízkých teplotách jde však elektronový příspěvek (γT) k nule pomaleji než fononový příspěvek (AT^3)



$\gamma = \pi^2/2 \cdot R/T_F = \pi^2/2 \cdot R \cdot k_B \cdot (2m/\hbar^2) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{-2/3}$
je tzv. Sommerfeldova konstanta

Tepelná kapacita elektronů

$$\gamma = \pi^2/2 \cdot R/T_F = \pi^2/2 \cdot R \cdot k_B \cdot (2m/\hbar^2) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{-2/3}$$

je tzv. Sommerfeldova konstanta

Experimentální hodnoty γ (z měření $C_{el} = \gamma T$) a vypočítané hodnoty γ (dosazení n a hmotnosti elektronu do rovnice výše) se však dost liší. Čím to?

prvek	$\gamma_{\text{experiment}}$	$\gamma_{\text{calculated}}$
	mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²	mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²
Li	1.63	0.749
Na	1.38	1.094
K	2.08	1.668
Rb	2.41	1.911
Cs	3.20	2.238
Cu	0.695	0.505
Ag	0.646	0.645
Au	0.729	0.642

Tepelná kapacita elektronů

$$\gamma = \pi^2/2 \cdot R/T_F = \pi^2/2 \cdot R \cdot k_B \cdot (2m/\hbar^2) \cdot (3\pi^2 \cdot n)^{-2/3} \sim m$$

je tzv. Sommerfeldova konstanta

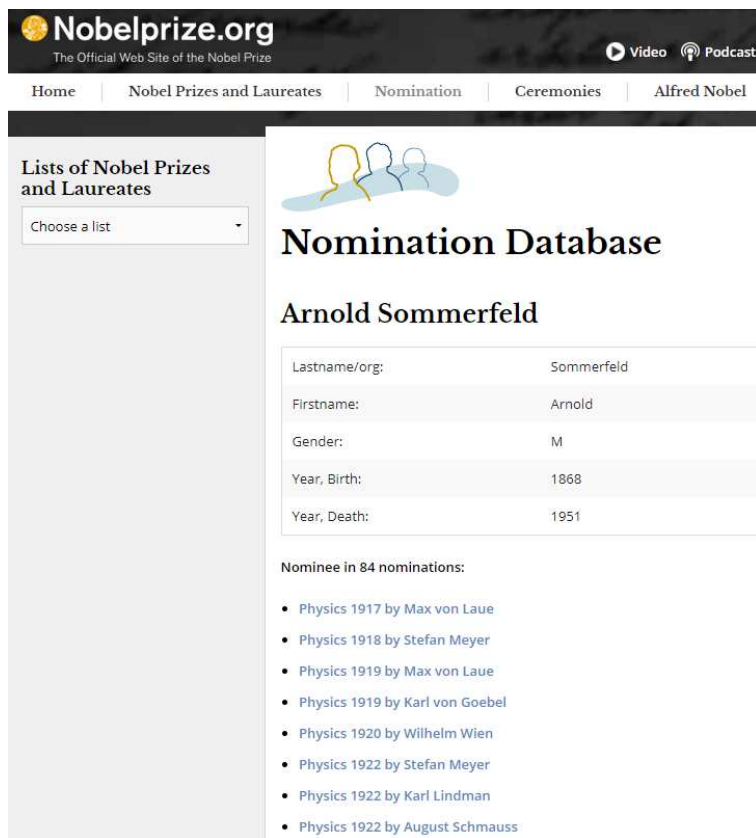
Experimentální hodnoty γ (z měření $C_{el} = \gamma T$) a vypočítané hodnoty γ (dosazení n a hmotnosti elektronu do rovnice výše) se však dost liší. Čím to?

Protože m není hmotnost izolovaného elektronu m_e , ale **efektivní hmotnost** elektronu v krystalu m^* (setkáváme se s ní poprvé, nikoliv naposledy)

prvek	$\gamma_{\text{experiment}}$	$\gamma_{\text{calculated}}$	m^*/m_e
	mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²	mJ.mol ⁻¹ .K ⁻²	
Li	1.63	0.749	2.18
Na	1.38	1.094	1.26
K	2.08	1.668	1.25
Rb	2.41	1.911	1.26
Cs	3.20	2.238	1.43
Cu	0.695	0.505	1.38
Ag	0.646	0.645	1.00
Au	0.729	0.642	1.14

Tepelná kapacita elektronů

Arnold Sommerfeld, průkopník kvantové fyziky:
84 nominací na NC za fyziku v letech 1917-1951
alespoň (na rozdíl od Lewise, viz výše) nespáchal sebevraždu



The screenshot shows the Nobelprize.org website. The header includes the logo and navigation links: Home, Nobel Prizes and Laureates, Nomination, Ceremonies, and Alfred Nobel. The main content area is titled 'Nomination Database' and features a profile for Arnold Sommerfeld. The profile includes a dropdown menu for 'Lists of Nobel Prizes and Laureates' and a table of personal details. Below the table, it states 'Nominee in 84 nominations:' followed by a list of nominations for Physics from 1917 to 1922.

Field	Value
Lastname/org:	Sommerfeld
Firstname:	Arnold
Gender:	M
Year, Birth:	1868
Year, Death:	1951

Nominee in 84 nominations:

- Physics 1917 by Max von Laue
- Physics 1918 by Stefan Meyer
- Physics 1919 by Max von Laue
- Physics 1919 by Karl von Goebel
- Physics 1920 by Wilhelm Wien
- Physics 1922 by Stefan Meyer
- Physics 1922 by Karl Lindman
- Physics 1922 by August Schmauss



ani tohle není
absolutní rekord:
Gaston Ramon
(záškrt, tetanus)
155× za medicínu

DC elektrická vodivost

V 1D elektrickém poli

$$m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$$

kde m^* je efektivní hmotnost, τ je efektivní srážková doba
(definice τ : pravděpodobnost srážky za čas dt je dt/τ ,
jednoduchou integrací: τ je průměrná doba mezi srážkami)

Stacionární (z hlediska jedné částice průměrná) rychlost

$$v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$$

kde μ je pohyblivost (definovaná jako kladná - proto \pm ;
nezaměňovat s výše zmíněným chemickým potenciálem)

DC elektrická vodivost

odbočka kvůli faktoru $\frac{1}{2}$

V 1D elektrickém poli $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$

Průměrná rychlost $v = q\tau/m^* \cdot E = \pm\mu \cdot E$

V mnoha zdrojích (včetně Drudeho článku) přežívá vzorec $v = q\tau/2m^* \cdot E$. Vzorec je založen na chybné interpretaci skutečnosti, že rychlost v období mezi srážkami lineárně roste od 0 do v_{\max} , a průměr během tohoto období je tedy $v_{\max}/2$.

Vyvrácení 1: srážky se týkají zcela náhodné podmnožiny elektronů, ty tedy mají stejnou průměrnou rychlost jako je průměrná rychlost všech elektronů (nikoliv její dvojnásobek)

DC elektrická vodivost

odbočka kvůli faktoru $\frac{1}{2}$

V 1D elektrickém poli $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$

Průměrná rychlost $v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$

V mnoha zdrojích (včetně Drudeho článku) přežívá vzorec $v = q\tau/2m^* \cdot E$. Vzorec je založen na chybné interpretaci skutečnosti, že rychlost v období mezi srážkami lineárně roste od 0 do v_{\max} , a průměr během tohoto období je tedy $v_{\max}/2$.

Vyvrácení 2: pro náhodný elektron je τ průměrná doba do příští srážky, ale i od minulé srážky \Rightarrow délka období mezi srážkami **ve kterém se elektron právě nachází je 2τ** (na konci tedy ztratí rychlost $q2\tau/m^* \cdot E$, a průměr vyjde $q\tau/m^* \cdot E$)

Výše uvedená průměrná délka období mezi srážkami je jen τ
... není to v rozporu?

DC elektrická vodivost

odbočka kvůli faktoru $\frac{1}{2}$

Vyvrácení 2: pro náhodný elektron je τ průměrná doba do příští srážky, ale i od minulé srážky \Rightarrow délka období mezi srážkami **ve kterém se elektron právě nachází je 2τ** (na konci tedy ztratí rychlost $q2\tau/m^*.E$, a průměr vyjde $q\tau/m^*.E$)

Průměrné období mezi srážkami je jen τ , ale delší období mají vyšší statistikou váhu, el. se v nich nachází pravděpodobněji

Pravděpodobnost že el. vydrží bez srážky po dobu t : $e^{-t/\tau}$

Pravděpodobnost že se pak během doby dt strazí: dt/τ

Statistická váha (normovaná na 1) období délky t : t/τ

Průměrná délka období mezi srážkami: $\int t \cdot e^{-t/\tau} \cdot dt/\tau = \tau$

Průměrná délka období mezi srážkami ve kterém se elektron právě nachází: $\int t/\tau \cdot t \cdot e^{-t/\tau} \cdot dt/\tau = 2\tau$

DC elektrická vodivost

návrat k tématu po odbočce

V 1D elektrickém poli

$$m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$$

kde m^* je efektivní hmotnost, τ je efektivní srážková doba

Stacionární (z hlediska jedné částice průměrná) rychlost

$$v = q\tau/m^* \cdot E = \pm \mu \cdot E$$

kde μ je pohyblivost (definovaná jako kladná - proto \pm)

Z hustoty volných nosičů náboje n vzejde elektrický proud

$$j = nqv = nq^2\tau/m^* \cdot E = \sigma \cdot E = 1/\rho \cdot E$$

Efektivní hmotnosti (v poměru k m_e),
tentokrát pro polovodiče:
viz tabulka z wikipedie

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

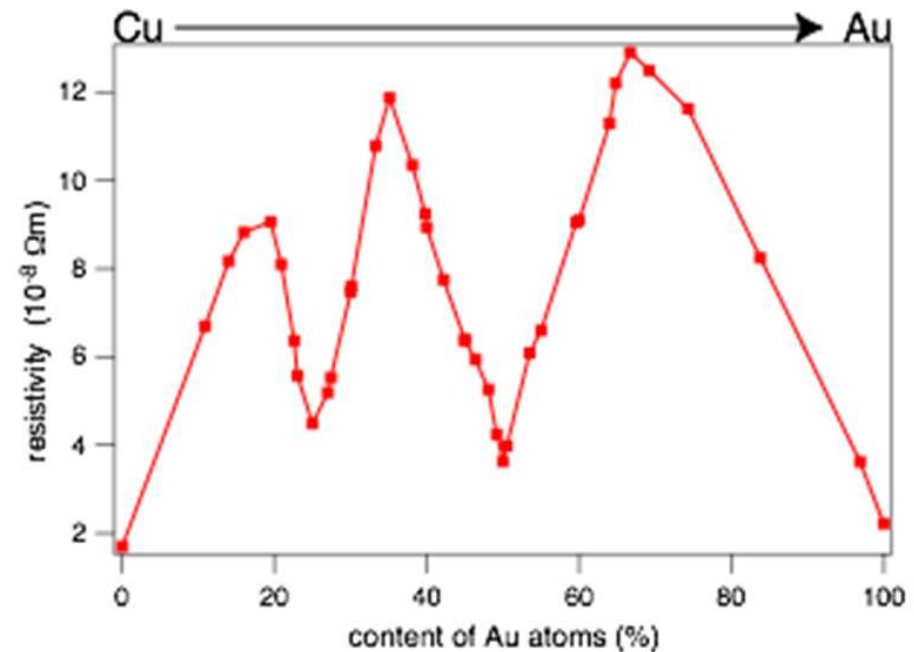
DC elektrická vodivost

důležitost struktury pro pohyblivost

$$v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$$

$$j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$$

Příklad ukazující důležitost μ , resp. τ : rezistivita slitiny $\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$ je vyšší než jejích složek, a má lokální minima pro uspořádané krystalické fáze (\Rightarrow vysoká pohyblivost) Cu_3Au a CuAu



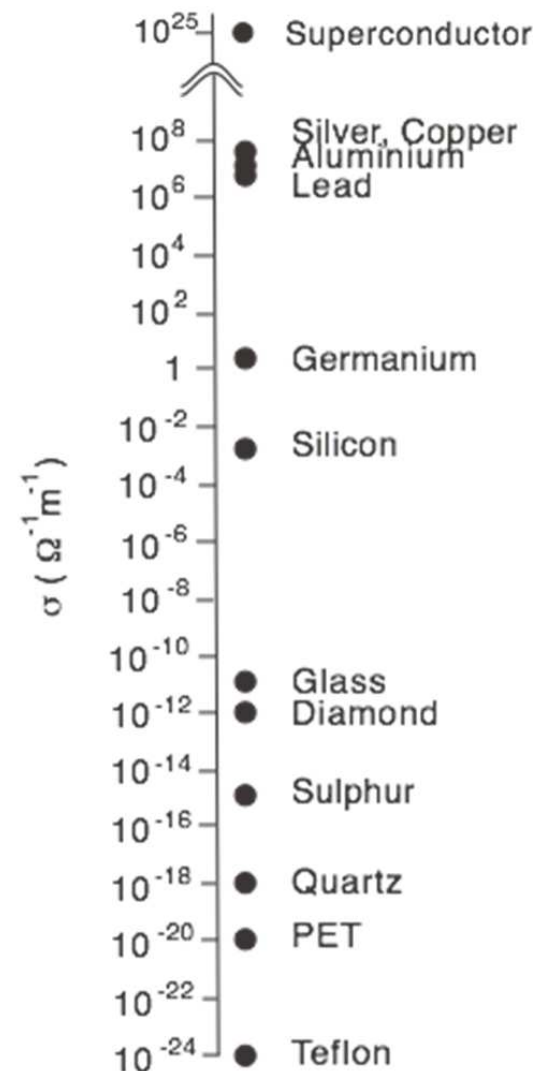
[C.H. Johansson and J.O. Linde, *Ann. Phys.* 25, 1 (1936)]

DC elektrická vodivost

dosažitelné hodnoty

Právě elektrická vodivost / odpor je veličinou měnící se pro dostupné materiály přes nejvíce řádů

I řádová hodnota je proto často dostatečně zajímavou informací



DC elektrická vodivost

Ioffe-Regel limit

Může být rezistivita kovu (např. díky mnoha defektům) libovolně vysoká?

Nikoliv: v nejhorším případě (elektron se srazí při každé příležitosti - "bad metals") odpovídá střední volná dráha vzdálenosti mezi atomy.

Po dosazení běžných hodnot vyjde **Ioffe-Regel limit v řádu stovek $\mu\Omega\text{cm}$ ($10^{-6} \Omega\text{m}$)**

Z jiného hlediska: $10^{-6} \Omega\text{m}$ je proto řád oddělující kovy a polovodiče (rezistivity rostoucí s teplotou a klesající s teplotou)

Tepelná vodivost elektronů

Tepelná vodivost fononů vzešla ze vzorce $\lambda_{ph} = 1/3 \cdot C_{vol} \cdot c_S \cdot l$

Tepelná vodivost elektronů z něj vzjede také, přičemž

- za C_{vol} dosadíme $\pi^2/2 \cdot k_B^2 n \cdot T / E_F$
- za c_S dosadíme v_F
- za l dosadíme $v_F \cdot \tau$

po dosazení $\lambda_{el} = 1/3 \cdot \pi^2/2 \cdot k_B^2 N \cdot v_F^2 \tau \cdot T / E_F$

$E_F = 1/2 \cdot m^* v_F^2 \Rightarrow \lambda_{el} = 1/3 \cdot \pi^2 \cdot k_B^2 N \tau \cdot T / m^*$

Poměr tepelné a elektrické vodivosti

o 1 slide výše $\lambda_{el} = 1/3 \cdot \pi^2 \cdot k_B^2 n \tau / m^*$

o 6 slidů výše $\sigma = ne^2 \tau / m^*$

Za obě vodivosti (příspěvek elektronů k oběma vodivostem) jsou zodpovědné stejné nosiče, není tedy divu že při výpočtu poměru obou vodivostí se n , τ a m^* zkrátí:

Wiedemann-Franz law $\lambda_{el} = \text{konst.} \cdot T \cdot \sigma$

kde konst. = Lorentz number = $1/3 \cdot \pi^2 \cdot (k_B/e)^2$

Poměr tepelné a elektrické vodivosti

Za obě vodivosti (příspěvek elektronů k oběma vodivostem) jsou zodpovědné stejné nosiče, není tedy divu že při výpočtu poměru obou vodivostí se n , τ a m^* zkrátí:

Wiedemann-Franz law $\lambda_{el} = \text{konst.} \cdot T \cdot \sigma$

kde konst. = Lorentz number = $1/3 \cdot \pi^2 \cdot (k_B/e)^2$

Materiály s vyšší elektrickou vodivostí [kovy] proto rychleji odvedou z přiložených předmětů teplo ...
proto neolizujte zábradlí

screenshot z filmu Obecná škola



Poměr tepelné a elektrické vodivosti

$$\text{Lorentz number} = 1/3 \cdot \pi^2 \cdot (k_B/e)^2 = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$$

Ověření pro vybrané kovy:

prvek	λ_{el}	$\lambda_{\text{el}}/T \cdot \sigma$
	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$
Li	71	2.22
Mg	150	2.14
Na	138	2.12
Zn	113	2.28
K	100	2.23
Al	238	2.14
Cu	385	2.20
Fe	80	2.61
Ag	418	2.31
Pb	38	2.64

AC elektrická vodivost

Známe tedy DC elektrickou vodivost

$$\sigma = nq^2\tau/m^* = ne^2\tau/m^*$$

Přechod od **DC** (pole $E = E_0$) k **AC** (pole $E = E_0 e^{i\omega t}$)

↓ (po novém dosazení za E do $m^* dv/dt = qE - m^* v/\tau$)

přechod od $v_{dc} = q\tau/m^* \cdot E_0$ k $v_{ac} = q\tau/m^* (1 - i\omega\tau) \cdot E_0$

↓

přechod od $\sigma_{dc} = ne^2\tau/m^*$ k $\sigma_{ac} = ne^2\tau/m^* (1 - i\omega\tau)$

- o AC **elektrický** proud zde tolik nejde
(typické hodnoty τ jednotky - stovky fs, tj. $\omega\tau \ll 1$)
- přechod k AC vzorci je však významný pro interakci s EM polem **optických** frekvencí - viz níže

AC elektrická vodivost

$$\sigma_{dc} = ne^2\tau/m^*, \quad \sigma_{ac} = ne^2\tau/m^*(1-i\omega\tau)$$

Po dosazení $j = \sigma_{ac}E$ do Maxwellových rovnic lze odvodit příspěvek volných nosičů náboje k celkové permitivitě:

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{Drude}} &= -\sigma_{dc} / [\epsilon_0(\tau\omega^2 + i\omega)] \\ &= -\hbar^2 \sigma_{dc} / [\epsilon_0(\tau E^2 + i\hbar E)] & (E = \hbar\omega) \\ &= -\hbar^2 / [\rho_{dc}\epsilon_0(\tau E^2 + i\hbar E)] & (\rho_{dc} = m^*/ne^2\tau) \\ &= -\tau\omega_p^2 / [\tau\omega^2 + i\omega] & (\omega_p^2 = ne^2/m^*\epsilon_0) \\ &= -\hbar^2 \sigma_{dc} / \epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)] & ('i' \text{ v čitateli}) \end{aligned}$$

Vztah k permitivitě a extinkčnímu koef.

$$\varepsilon_{\text{Drude}} = -\tau\omega_p^2/(\tau\omega^2+i\omega) = -\tau^2\omega_p^2\omega^2/(\tau^2\omega^4+\omega^2) + i\tau\omega_p^2\omega/(\tau^2\omega^4+\omega^2)$$

Pojem plazmová frekvence ($\omega_p^2 = ne^2/m^*\varepsilon_0$, viz FYPL) se používá ve fyzice plazmatu i ve fyzice pevných látek - mechanismus absorpce fotonů (zejména těch s $\omega < \omega_p$) volnými nosiči náboje je v obou případech stejný

Pro elektronový plyn (pokud jím kov aproximujeme) je reálná část permitivity $\varepsilon_1 = 1 - \tau^2\omega_p^2\omega^2/(\tau^2\omega^4+\omega^2) \cong 1 - \omega_p^2/\omega^2$ na plazmové frekvenci rovna nule: jeden způsobů jak kvantifikovat koncentraci volných nosičů náboje

Vztah k permitivitě a extinkčnímu koef.

$$\varepsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \varepsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$$

Klíčový člen pro E menší než zakázaný pás, kde $\varepsilon = \varepsilon_\infty + \varepsilon_{\text{Drude}} = (n+ik)^2$. Zanedbatelný příspěvek k n , ale zdroj nenulového k .

$\hbar = 0.658 \text{ eV}\cdot\text{fs}$, τ jsou nejméně jednotky fs \Rightarrow v NIR (a výše) ve jmenovateli dominuje člen $\tau^2 E^4$ a pro imaginární část ε platí

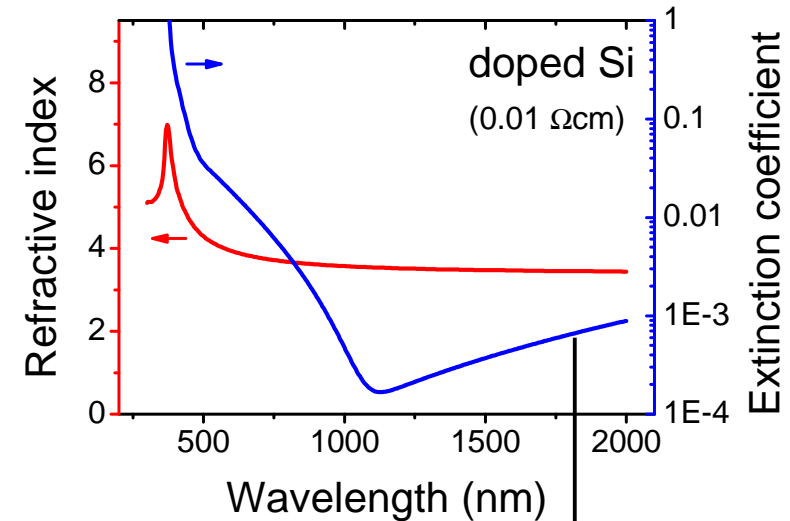
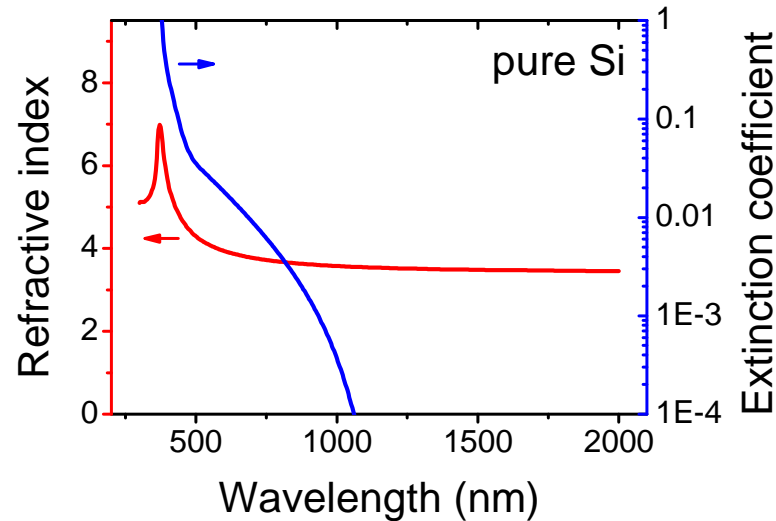
$$\varepsilon_2 = 2nk \cong \hbar^3 \sigma_{\text{dc}} / \varepsilon_0 \tau^2 E^3$$

jinými slovy: při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) je materiál tím průhlednější (má menší k), čím vyšší je τ (závislost je v prvním přiblížení dokonce kvadratická)

ještě jinými slovy: v transparentních vodivých materiálech je lépe mít menší počet pohyblivějších nosičů náboje: z hlediska vodivosti je to jedno, z hlediska průhlednosti je to lepší

Vztah k permitivitě a extinkčnímu koef.

$$\varepsilon_2 = 2nk \cong \hbar^3 \sigma_{dc} / \varepsilon_0 \tau^2 E^3$$



Volné nosiče náboje v dopovaném Si (\Rightarrow větší σ_{dc} ; navíc tam bývá i menší τ) pohlcují světlo tím více čím má větší vlnovou délku (menší energii: viz $\varepsilon_2 \sim 1/E^3$)

Hallův jev

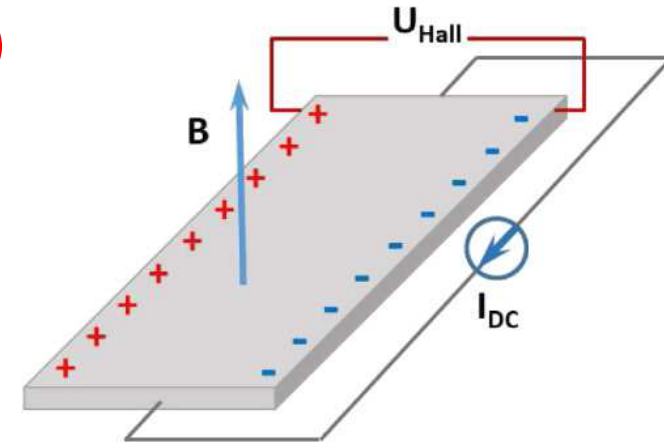
Stacionární proud ve směru x ($j_x = nqv_x$)

+

Magnetická indukce ve směru z



Napětí ve směru y



Pohybová rovnice

$$m^* d\mathbf{v}/dt = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m^* \mathbf{v}/\tau \quad (\text{obecně})$$

$$m^* d\mathbf{v}/dt = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m^* \mathbf{v}/\tau \quad (\text{pro elektrony: } q = -e)$$

$$\text{směr } x: \quad -eE_x - m^* v_x/\tau = 0$$

$$\text{směr } y: \quad -eE_y + ev_x B = 0$$

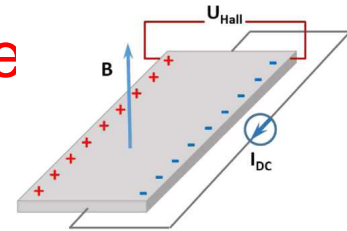
Hallův jev

Stacionární proud ve směru x ($j_x = nqv_x$), níže $q = -e$

Pohybová rovnice $m^*d\mathbf{v}/dt = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) - m^*\mathbf{v}/\tau$

směr x: $-eE_x - m^*v_x/\tau = 0$

směr y: $-eE_y + ev_xB = 0$



- rovnice ve směru x \Rightarrow výše uvedený vztah pro stacionární rychlost $v_x = -e\tau/m^*.E_x$ a proud $j_x = ne^2\tau/m^*.E_x$

- rovnice ve směru y \Rightarrow příčné pole $E_y = -e\tau/m^*.E_x.B = -1/ne.j_xB$

$$U_H = d_y.E_y = d_y.R_H.I/(d_y.d_z).B = R_H.I.B/d_z$$

kde $R_H = -1/ne$ je Hallův koeficient



měření hodnoty n

Hallův jev

$$U_H = d_y \cdot E_y = d_y \cdot R_H \cdot I / (d_y \cdot d_z) \cdot B = R_H \cdot I \cdot B / d_z$$

kde $R_H = -1/ne$ je Hallův koeficient



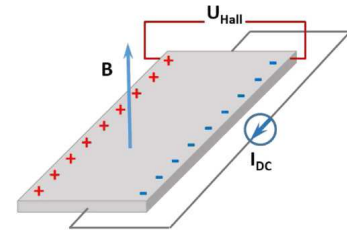
měření hodnoty n

$n > 0$ (v rámci definice $q = -e$) \Rightarrow nosiče náboje jsou elektrony

$n < 0$ (v rámci definice $q = -e$) \Rightarrow nosiče náboje jsou díry

Pozor na současnou přítomnost elektronů a děr

- k vodivosti přispívají se stejným znaménkem
- k Hallovu napětí přispívají s opačnými znaménky

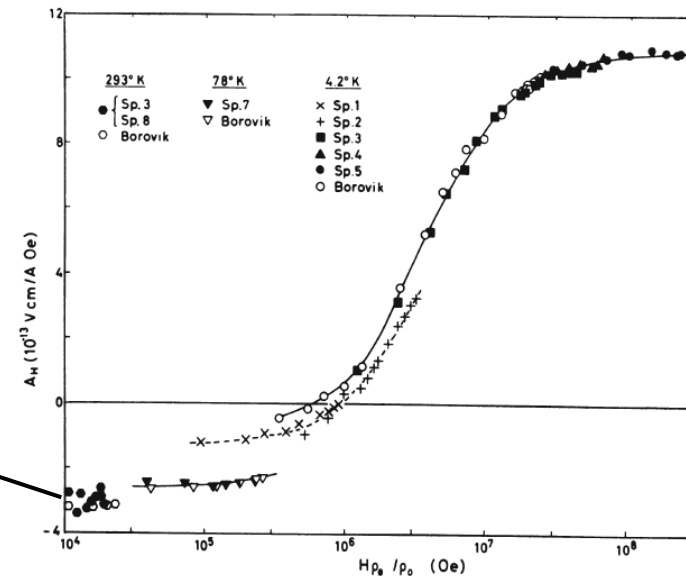


Hallův jev

$R_H = -1/ne$ je Hallův koeficient

Ve skutečnosti to u některých kovů (nejen polovodičů) tak jednoduché není, počínaje znaménkem $m^* \Leftrightarrow$ znaménkem R_H . Vliv pásové struktury (její souvislost s m^* viz níže) která může vypadat exoticky, vliv teploty, vliv velikosti pole B ve kterém R_H měříme (pro Al viz obrázek, dokonce proměnné znaménko).

prvek	$R_{H_experiment}$	R_{H_teorie}
	$10^{-11} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$	$10^{-11} \text{ m}^3\text{C}^{-1}$
Li	-17	-13.1
Na	-25	-25.5
Al	-3.5	-3.9
Cu	-5.5	-8.25
Ag	-9.0	-12.0
Zn	+3.3	-5.1
Be	+24.4	-2.5
Bi	$\approx 10^4$	-4.3



[z knihy C.M. Hurd, *The Hall effect in metals and alloys*]

6) Pásová struktura

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

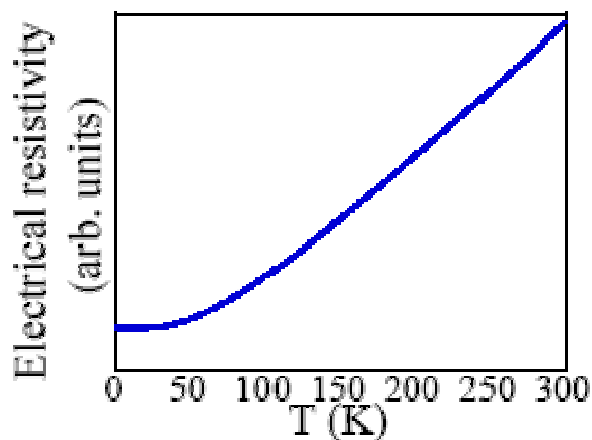
Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

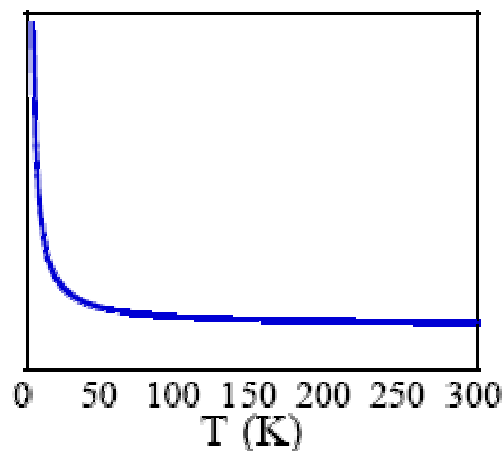
- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Pro zvýšení motivace



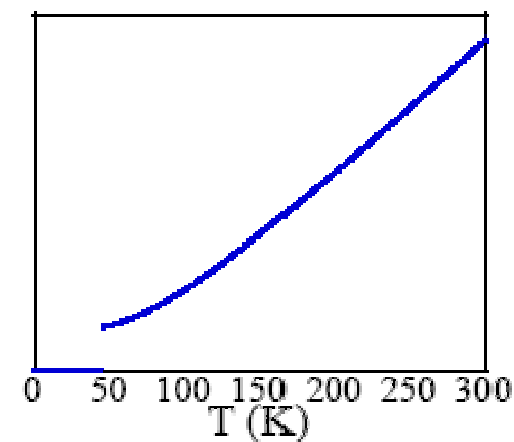
Kov

např. C (grafit)



Izolant

C (diamant)



Supravodič

C (dopovaný C_{60})

Kvalitativně různá kolektivní chování (různé elektronové struktury), a to i když jde o tentýž prvek. Totéž pro jiné vlastnosti, např. tepelnou vodivost.

Je žádoucí porozumět fyzice v pozadí.

Pro zvýšení motivace

Vodivostní pás

Zakázaný pás

Valenční pás

Obrázek známý (nejen) ze středoškolských učebnic. Co je na vodorovné ose jsem se však na střední škole nedozvěděl.

Východiska

Rigorózním východiskem je jedna Schrodingerova rovnice popisující současně všechny přítomná jádra atomů a elektrony: řešitelné pro atom H, pro 10^{23} částic v pevné látce nikoliv.

Popis jader zvlášť (těžká, fixní poloha, často v pravidelné mřížce) a každého elektronu zvlášť (pohyb ve středním poli vytvořeném ostatními elektrony) \Rightarrow místo jedné mnohočásticové Schr. rovnice máme soustavu jednočásticových Schr. rovnic

$$[-\hbar^2/2m\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{n,k}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,k}(\mathbf{r})$$

I tyto rovnice je jednodušší napsat než vyřešit (podrobněji později v kapitole 8, ještě podrobněji KFY/MPPL), ale v principu to lze.

Východiska

Máme soustavu jednočásticových Schr. rovnic

$$[-\hbar^2/2m\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

Značení $\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ obsahuje

- číslo (2-elektronového: magnetizaci zatím pomineme) stavu n
- vlnový vektor \mathbf{k} , resp. vlnočet k : $k = 2\pi/\lambda = p/\hbar$

Viz též de Broglieho vlnová délka $\lambda = h/p = 2\pi\hbar/p$

- pro volný elektron je intuitivnější že jde o částici
 \Rightarrow zavedeme de Broglieho λ ($\Leftrightarrow k$) na základě p ,
 - pro elektron v krystalu je intuitivnější že jde o vlnu (viz ψ)
 \Rightarrow zavedeme "krystalovou hybnost" p na základě λ ($\Leftrightarrow k$),
- podstatné je že vztah mezi k a p je stejný.

Reciproký prostor

(ještě jedno připomenutí)

V reálném prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ (\mathbf{a}_{1-3} nemusí definovat "skutečnou" primitivní buňku krystalu, ale i např. její celočíselný násobek - o to teď nejde)

Zdefinujme obecný mřížový vektor $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$ kde n_{1-3} jsou celá čísla

V reciprokém prostoru máme mřížku definovanou vektory $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ kde $\mathbf{A}_1 = 2\pi \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3 / (\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$, atd.

Zdefinujme obecný vektor reciproké mříže

$$\mathbf{G} = m_1\mathbf{A}_1 + m_2\mathbf{A}_2 + m_3\mathbf{A}_3$$

$$\text{Platí } \mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(n_1 \cdot m_1 + n_2 \cdot m_2 + n_3 \cdot m_3) \Rightarrow e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$$

Primitivní buňka reciproké mříže (= Wigner-Seitzova buňka v reciprokém prostoru) se nazývá první Brillouinova zóna

Blochova věta

Blochova věta říká, že vlnová funkce $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ v periodickém potenciálu je periodická jako tento potenciál. Při změně souřadnic o mřížový vektor se může lišit maximálně o fázi. $\psi_{n,k}(\mathbf{r})$ která toto splňuje se také nazývá Blochova vlna

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n,k}(\mathbf{r})$$

rovinná vlna $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ \times periodická (s periodou potenciálu) funkce $u_k(\mathbf{r})$

$u_k(\mathbf{r})$ má periodicitu mříže, lze jej proto vyjádřit pomocí

vektorů reciproké mříže \mathbf{G} : $u_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}}$

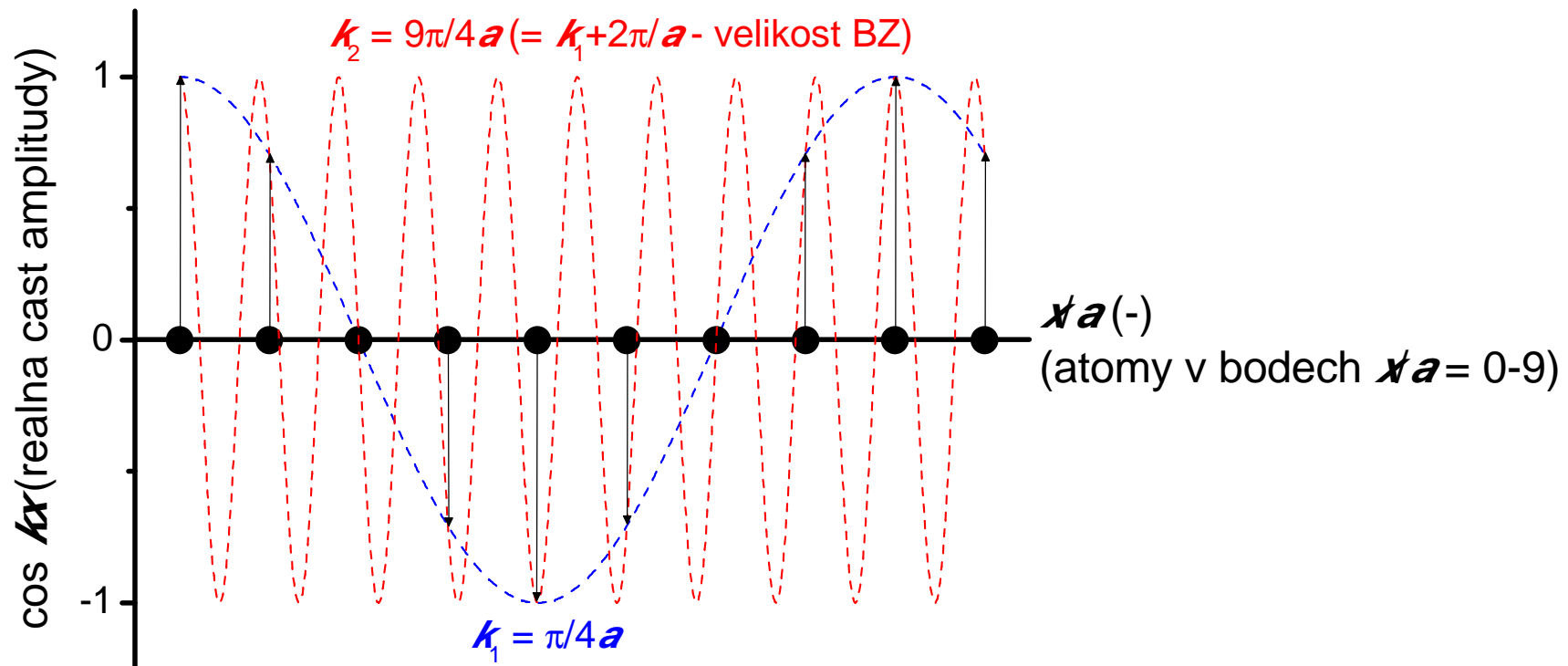
(připomínám $e^{i\mathbf{G}\mathbf{R}} = 1$, proto skutečně platí $u_{n,k}(\mathbf{r}) = u_{n,k}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$)

$$\Rightarrow \psi_{n,k}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\mathbf{r}}$$

\mathbf{k} , tj. vlnový vektor, stačí volit uvnitř 1. Brillouinovy zóny -
stejně k němu vektory periodické mříže přičítáme
(i tak má ovšem \mathbf{k} nekonečně mnoho možných hodnot)

Blochova věta

"Částicové" zdůvodnění volby k uvnitř 1. BZ (obdobně jako u fononů): uvažujeme že elektron přeskakuje od atomu k atomu, z vlnové funkce nás proto zajímají jen amplitudy v místech kde je nějaký atom (obrázek: \Leftrightarrow celočíselná hodnota x/a) ... a ty se přičtením $2\pi/a$ k vlnovému vektoru k nezmění



Model téměř volných elektronů

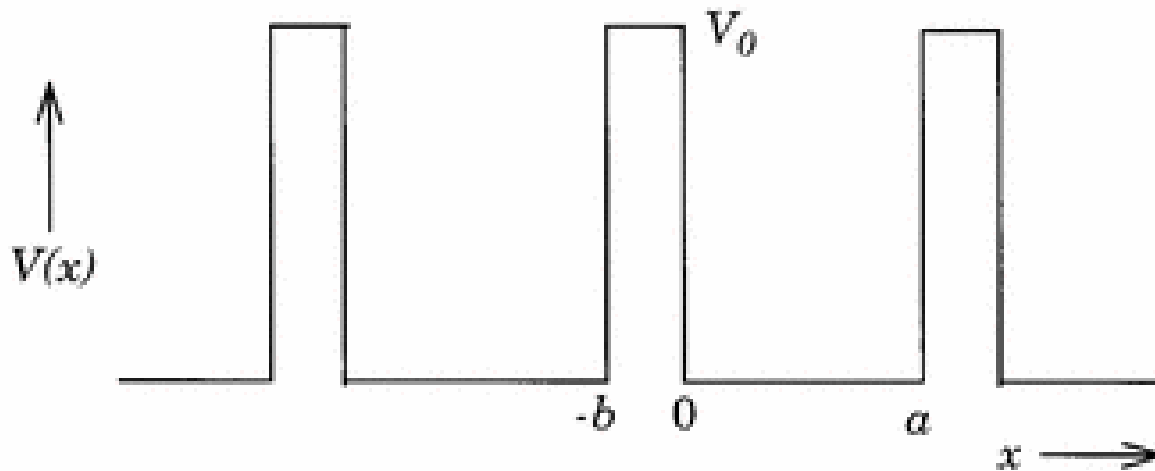
V minulé kapitole 5 šlo o **volné elektrony** (v materiálu = potenciálové jámě, ale jinak volné: dno jámy vyhlazeno)

Nyní půjde o **téměř volné elektrony** (dno jámy nevyhlazeno)

Známo také pod názvem **Kroenig-Penney** model. Ukáže nepřekvapivost skutečnosti že materiál má pásovou strukturu.

Model téměř volných elektronů

1. přístup: pásová struktura vyjde z numerického řešení soustavy rovnic o 5 slidů výše
2. přístup: paralelně k tomu existuje analytické řešení pro "téměř volný elektron" v obdélníkovém potenciálu



(v rámci výpočtů naznačených níže se navíc jako další zjednodušení provádí přechod k delta funkcím: $b \rightarrow 0$ a $V_0 \rightarrow \infty$ při zachování součinu $V_0 b$)

Model téměř volných elektronů

Schrodingerovu rovnici převedeme z obecného tvaru
 $[-\hbar^2/2m\nabla^2 + U(\mathbf{r})]\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \text{mean field term} = E\psi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ na tvar

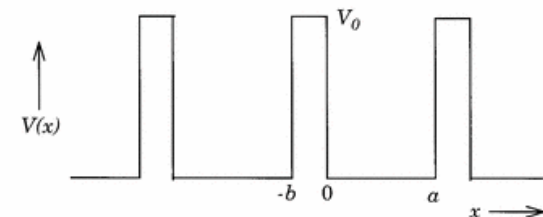
$$\begin{aligned} d^2\psi/dx^2 + 2mE/\hbar^2 \psi &= 0 && \text{od } 0 \text{ do } a \\ d^2\psi/dx^2 + 2m(E-V_0)/\hbar^2 \psi &= 0 && \text{od } a \text{ do } a+b \end{aligned}$$

\Downarrow

$$\begin{aligned} d^2\psi/dx^2 + \alpha^2 \psi &= 0 && \text{od } 0 \text{ do } a && \text{kde } \alpha = 2mE/\hbar^2 \\ d^2\psi/dx^2 + \beta^2 \psi &= 0 && \text{od } a \text{ do } a+b && \text{kde } \beta = 2m(E-V_0)/\hbar^2 \end{aligned}$$

Blochova věta říká $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$, zde $\psi(x) = e^{ikx}u(x)$
po dosazení do modrých rovnic (derivace součinu funkcí)

$$\begin{aligned} d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\alpha^2 - k^2)u &= 0 && \text{od } 0 \text{ do } a \\ d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\beta^2 - k^2)u &= 0 && \text{od } a \text{ do } a+b \end{aligned}$$



Model téměř volných elektronů

$$d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\alpha^2 - k^2)u = 0$$

od 0 do a

$$d^2u/dx^2 + 2ikdu/dx + (\beta^2 - k^2)u = 0$$

od a do $a+b$

řešení homogenních lineárních diferenciálních rovnic 2. řádu hledáme (viz kořeny charakteristické rovnice) ve tvaru

$$u_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + A'e^{-i(\alpha+k)x}$$

od 0 do a

$$u_2 = Be^{i(\beta-k)x} + B'e^{-i(\beta+k)x}$$

od a do $a+b$

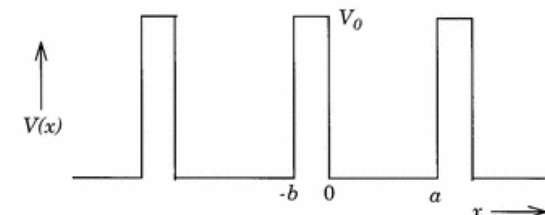
$$\Downarrow \text{viz } \psi(x) = e^{ikx}u(x)$$

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}$$

od 0 do a

$$\psi_2 = Be^{i\beta x} + B'e^{-i\beta x}$$

od a do $a+b$



Model téměř volných elektronů

$$u_1 = Ae^{i(\alpha-k)x} + A'e^{-i(\alpha+k)x}$$

od 0 do a

$$u_2 = Be^{i(\beta-k)x} + B'e^{-i(\beta+k)x}$$

od a do $a+b$

$$\psi_1 = Ae^{i\alpha x} + A'e^{-i\alpha x}$$

od 0 do a

$$\psi_2 = Be^{i\beta x} + B'e^{-i\beta x}$$

od a do $a+b$

požadavek spojitosti, alespoň do první derivace

$$\psi_1(0^+) = \psi_2(0^-) \Rightarrow A + A' = B + B'$$

$$d\psi_1/dx(0^+) = d\psi_2/dx(0^-) \Rightarrow A\alpha - A'\alpha = B\beta - B'\beta$$

požadavek periodicity se stejnou periodou $a+b$ jakou má potenciál (viz Blochova věta), alespoň do první derivace

$$u_1(a) = u_2(-b)$$

$$\Rightarrow Ae^{i(\alpha-k)a} + A'e^{-i(\alpha+k)a} = Be^{-i(\beta-k)b} + B'e^{i(\beta+k)b}$$

$$du_1/dx(a) = du_2/dx(-b)$$

$$\Rightarrow A(\alpha-k)e^{i(\alpha-k)a} - (\alpha+k)A'e^{-i(\alpha+k)a} = B(\beta-k)e^{-i(\beta-k)b} - (\beta+k)B'e^{i(\beta+k)b}$$

Model téměř volných elektronů

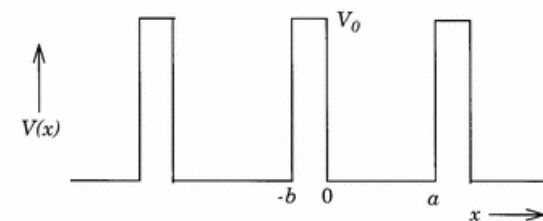
$$\begin{array}{rclcl}
 A & + & A' & - & B & - & B' & = & 0 \\
 A\alpha & - & A'\alpha & - & B\beta & + & B'\beta & = & 0 \\
 Ae^{i(\alpha-k)a} & + & A'e^{-i(\alpha+k)a} & - & Be^{-i(\beta-k)b} & - & B'e^{i(\beta+k)b} & = & 0 \\
 A(\alpha-k)e^{i(\alpha-k)a} - (\alpha+k)A'e^{-i(\alpha+k)a} - B(\beta-k)e^{-i(\beta-k)b} + B'(\beta+k)e^{i(\beta+k)b} & = & 0
 \end{array}$$

soustava 4 lineárních rovnic bez pravé strany mající nenulové řešení (\Leftrightarrow nulový determinant, zjednodušený zmíněným předpokladem $b \rightarrow 0$ a $V_0 \rightarrow \infty$ při zachování součinu $V_0 b$) pokud **$P \sin(\alpha a) / \alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$** kde konstanta $P = m V_0 b a / \hbar^2$

pravá strana je mezi -1 a 1, což levá strana splní jen pro některé hodnoty α , tj. jen pro některé hodnoty E (viz $2mE/\hbar^2 = \alpha^2$)



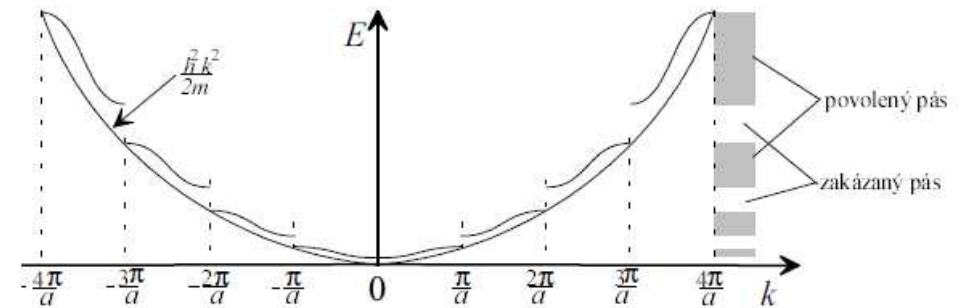
některé hodnoty E jsou zakázané



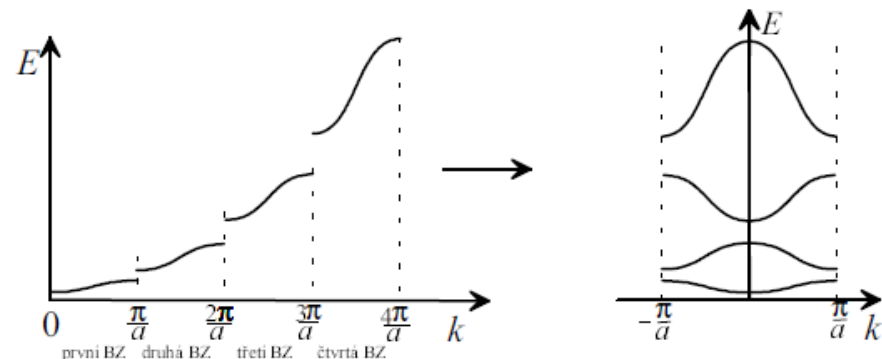
Model téměř volných elektronů

pravá strana $P \sin(\alpha a) / \alpha a + \cos(\alpha a) = \cos(ka)$ je mezi -1 a 1, což levá strana splní jen pro některé hodnoty E (viz $2mE/\hbar^2 = \alpha^2$)

k nespojitosti funkce $E(k)$
nedochází pro jakékoliv k , ale
pro $k = n\pi/a \Leftrightarrow \cos(ka) = \pm 1$
(s ohledem na zdroj
nespojivosti $[\cos(ka)$ by byl
mimo interval od -1 do 1]
to není překvapivé)



všechny stavy lze popsat
vlnovým vektorem k uvnitř
1. Brillouinovy zóny (viz výše),
tj. všechny úseky funkce
 $E(k)$ do ní lze překlopit



**Příklad reálné pásové struktury,
přímý \times nepřímý zakázaný pás**

Někdy je max. valenčního a min. vodivostního pásu na stejném k , někdy (jako zde u Si) nikoliv

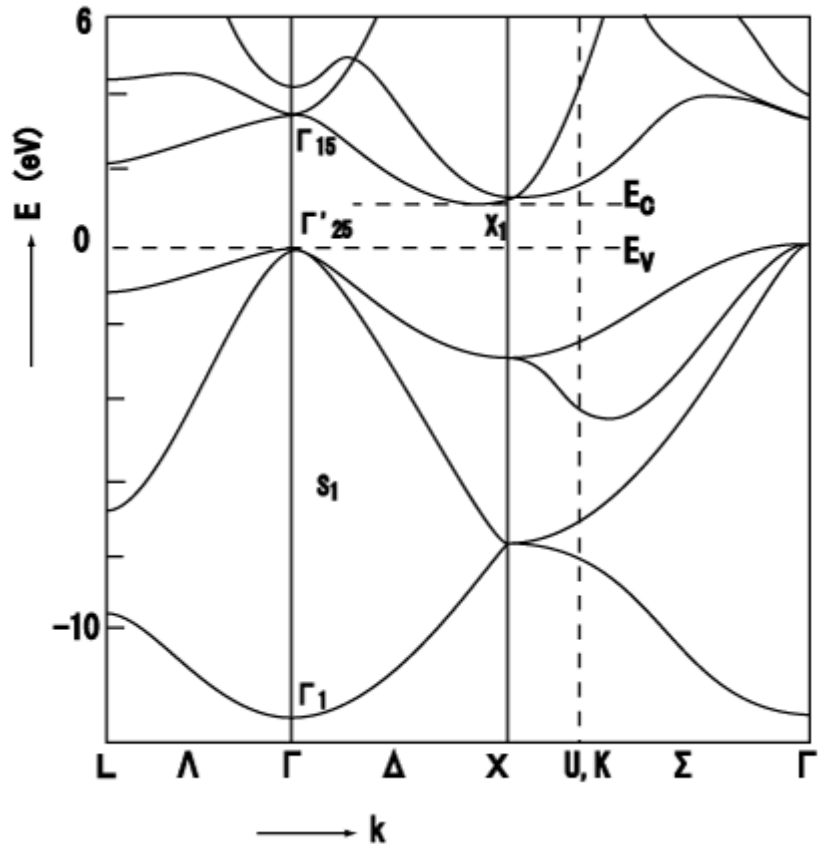


$E_C - E_V$ je nepřímý zakázaný pás
křemíku, známých 1.1 eV:
přeskok za současné změny \mathbf{k}

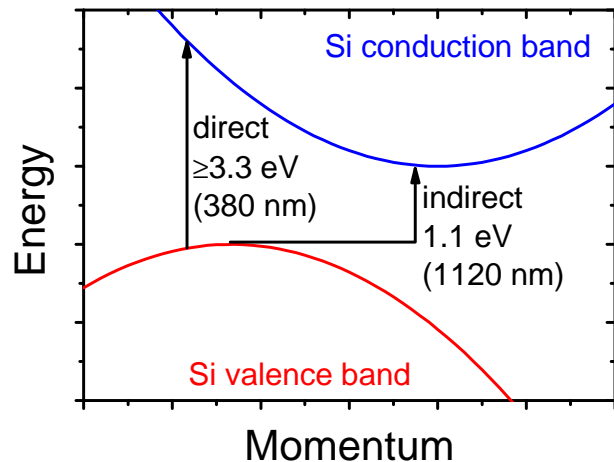
Přímý zakázaný pás křemíku
3.3 eV: přeskok "kolmo nahoru /
kolmo dolů" při fixním k

Elektricky změříme jen nepřímý, zakázaný pás; opticky oba dva

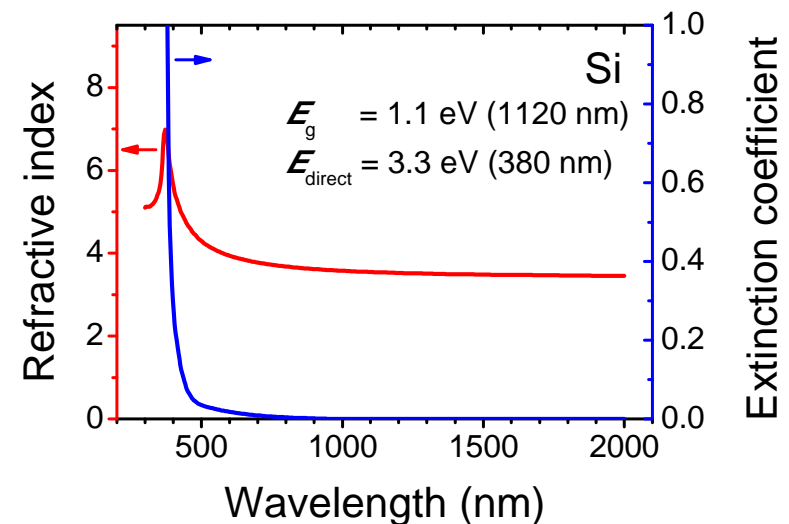
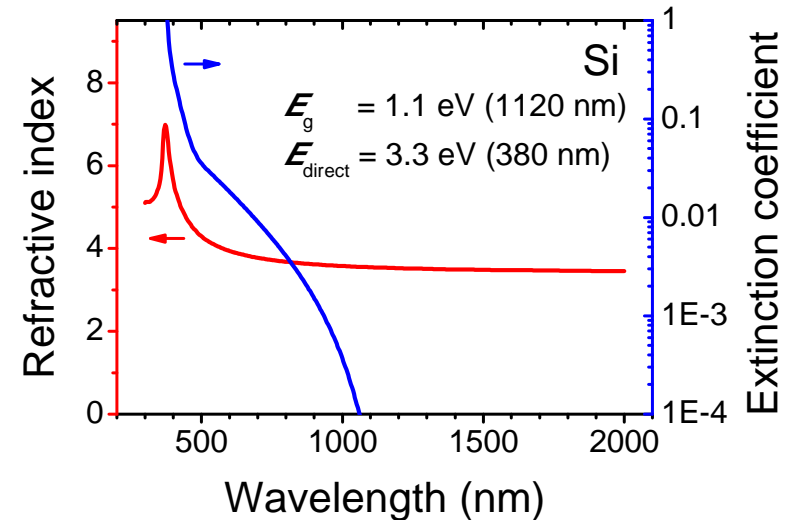
elektronová struktura Si



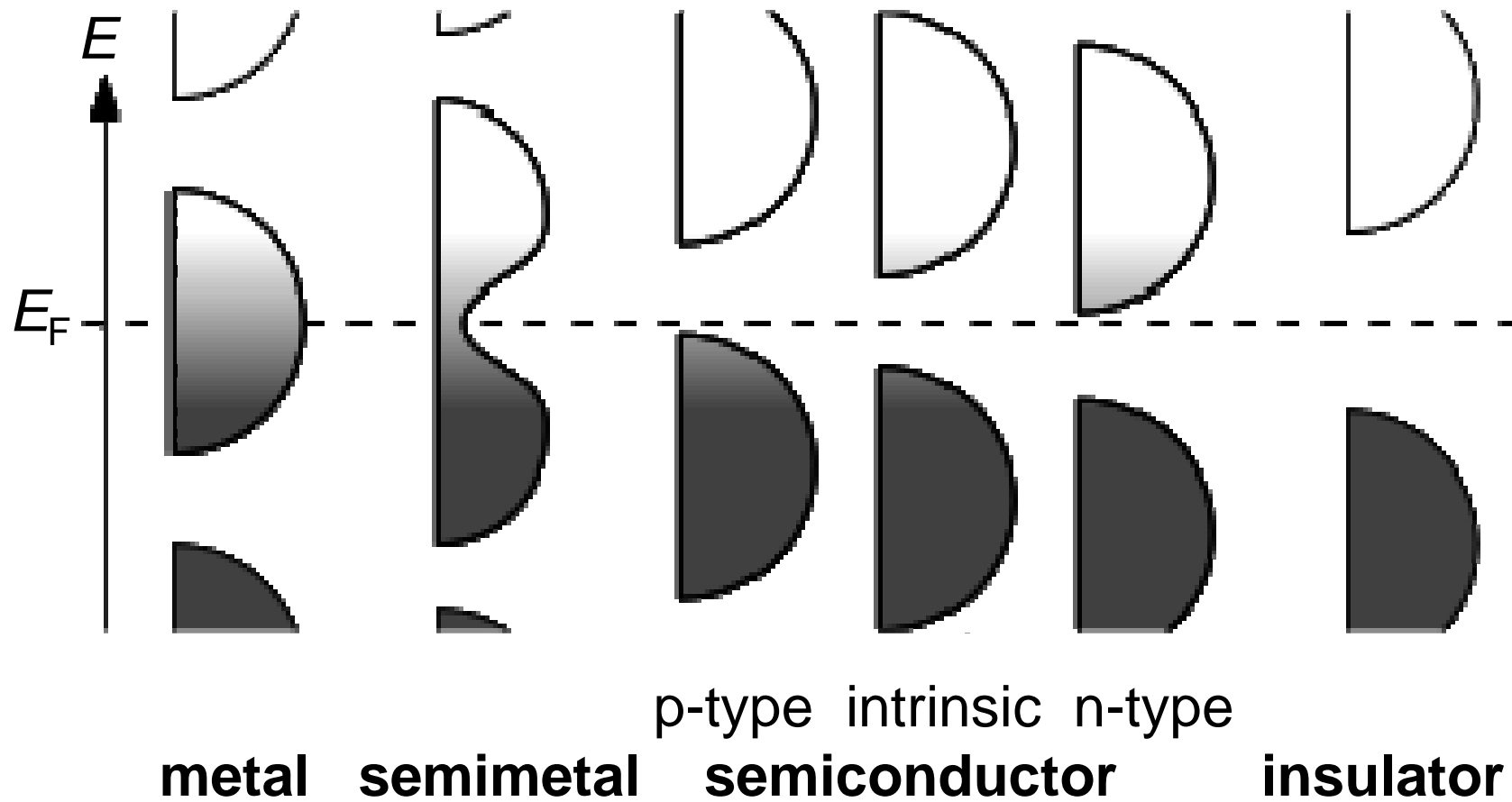
Příklad reálné pásové struktury, přímý × nepřímý zakázaný pás



Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm** kdy prudce stoupne pravděpodobnost přechodů - není potřeba změna hybnosti (fonon)



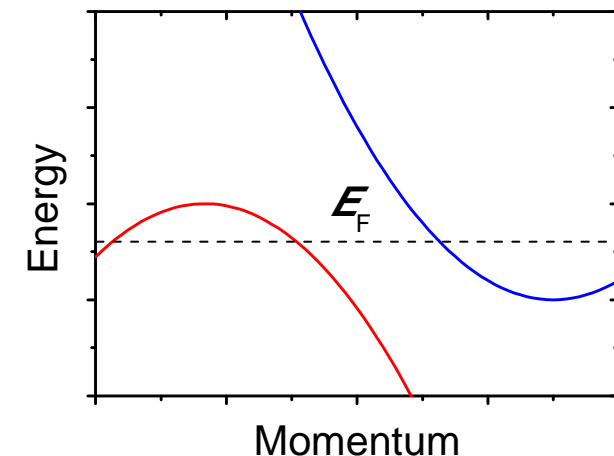
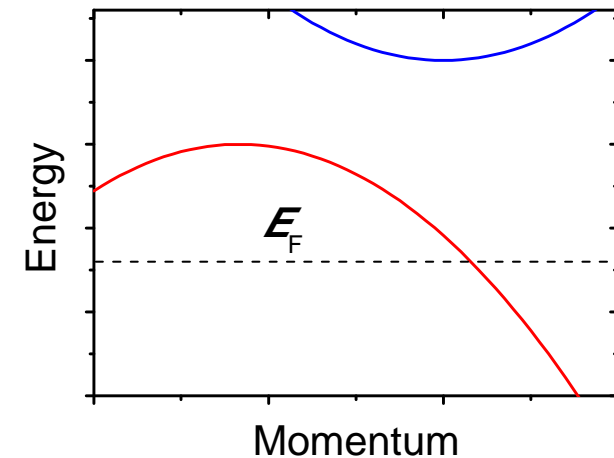
Možné pásové struktury



Možné pásové struktury

Metal: vysoká hustota stavů na E_F

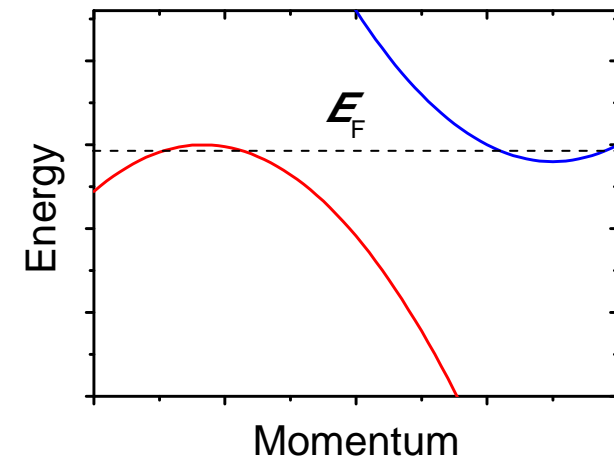
- buď zcela zaplněný nejvyšší neprázdný pás (v každém stavu je místo na 2 elektrony s opačnými spiny) - důsledek lichého počtu elektronů v primitivní buňce
- nebo sice sudý počet elektronů v primitivní buňce, ale Fermiho mez protíná více překrývajících se (\Rightarrow částečně zaplněných) pásů



Možné pásové struktury

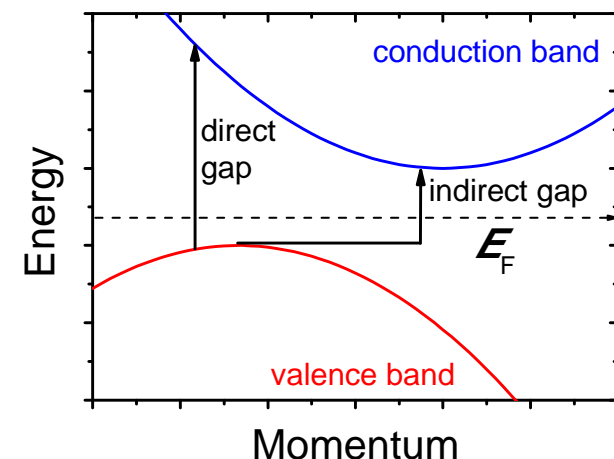
Semimetal: nízká - ale nenulová - hustota stavů na E_F

- sudý počet elektronů v primitivní buňce, Fermiho mez protíná více pásů které se sice překrývají, ale jen velmi těsně (v případě grafitu se dotýkají v jediném bodě)



Semiconductor, insulator: žádné delokalizované stavy na E_F

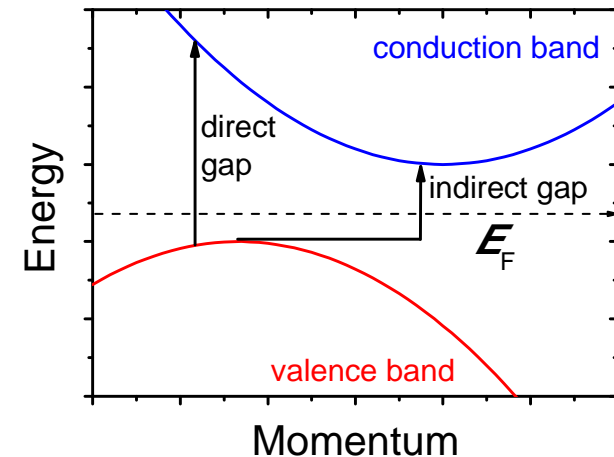
- Fermiho mez neprotíná žádný pás (lokalizované stavy sedící na dopantech v [slabě] dopovaných polovodičích se neberou jako součást valenčního / vodivostního pásu - sedí v zakázaném)



Možné pásové struktury

Semiconductor, insulator: žádné delokalizované stavy na E_F

- Fermiho mez neprotíná žádný pás (lokalizované stavy sedící na dopantech v [slabě] dopovaných polovodičích se neberou jako součást valenčního / vodivostního pásu - sedí v zakázaném)



Je zde Fermiho mez vůbec jednoznačně definovaná?

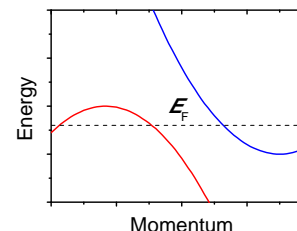
Ano: ze statistického hlediska má význam chemického potenciálu (derivace volné entalpie G podle počtu částic, tj. elektronů), a ten pro intrinsický (nedopovaný) polovodič leží uprostřed zakázaného pásu.

(Není to pravda úplně přesně - upřesnění v příští kapitole 7)

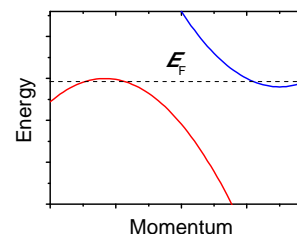
Možné pásové struktury

Řádové hodnoty koncentrací volných nosičů náboje

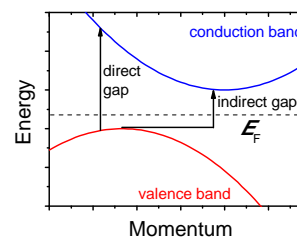
Cu (metal) $\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$
další podrobnosti o 11-12 slidů níže



As (semimetal) $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$
Sb (semimetal) $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
C (semimetal) $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$



Ge (semiconductor) $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-3}$
Si (semiconductor) $\sim 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
GaAs (semiconductor) $\sim 10^6 \text{ cm}^{-3}$

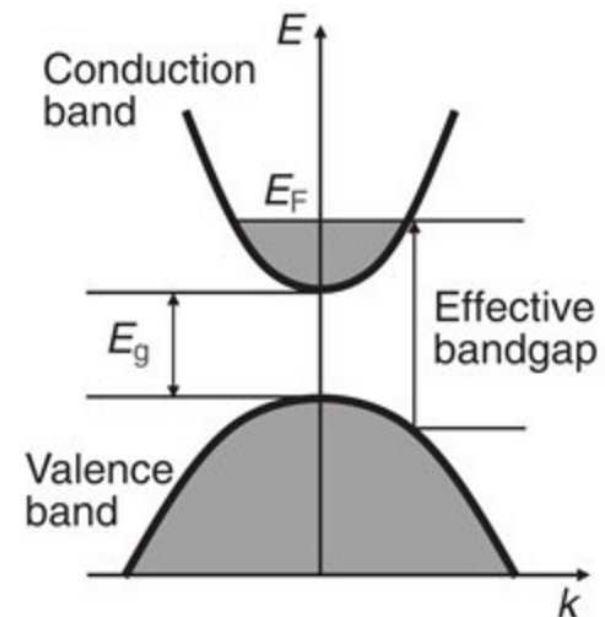
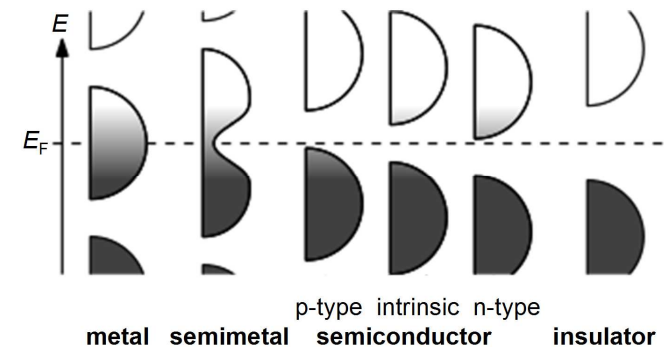


Jiný zakázaný pás než očekávaný: Burstein-Moss effect

V (slabě) dopovaném polovodiči se E_F posouvá od středu zakázaného pásu **k okraji** (připomenutí obrázku výše)

V silně dopovaném ("degenerovaném") polovodiči se může E_F posunout až **za okraj** zakázaného pásu, např. dovnitř vodivostního - volné nosiče náboje zaplní všechny stavy u jeho dna (ale stále jich není tolik aby šlo o kov)

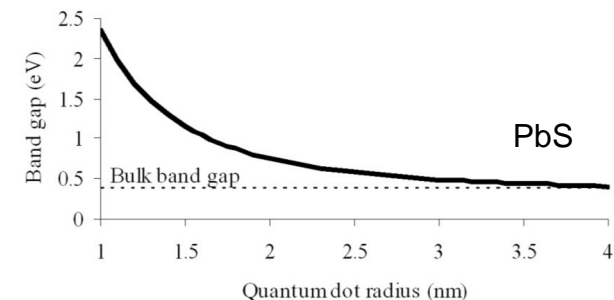
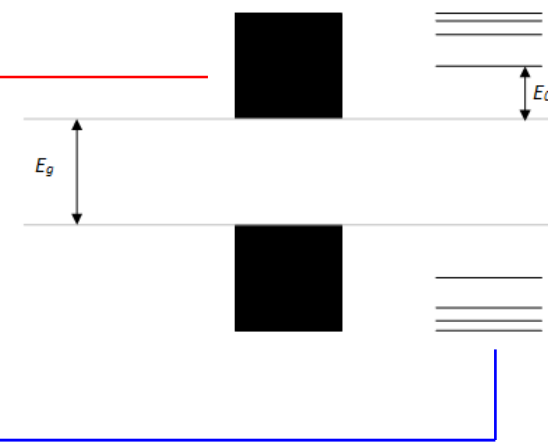
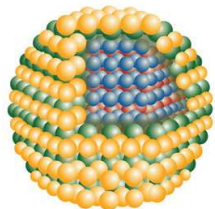
Elektron přeskakující z val. do vod'. pásu proto registruje **vyšší zakázaný pás** (vyšší vzdálenost k nejnižšímu neobsazenému stavu ve vod'. pásu)



Jiný zakázaný pás než očekávaný: quantum confinement

Vše výše uvedené platí pro objemový materiál: nosiče náboje (elektron v kovu, exciton = elektron+díra v polovodiči) mají pro svůj pohyb řádově více prostoru než je jejich vlnová délka

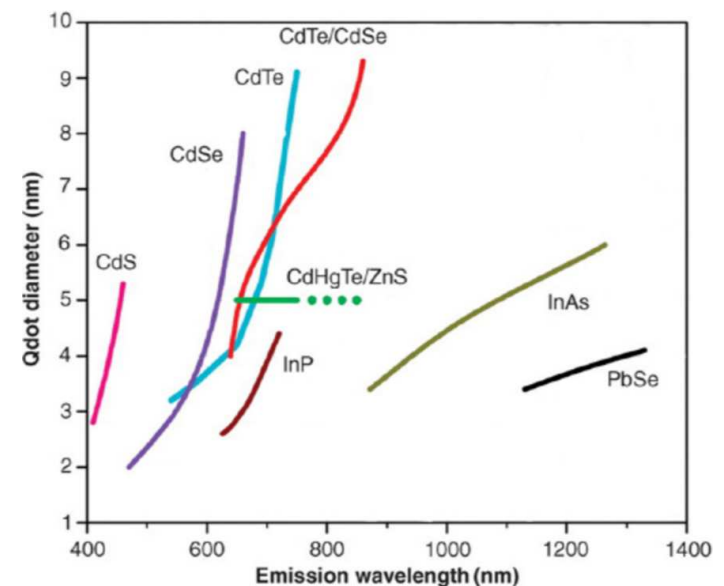
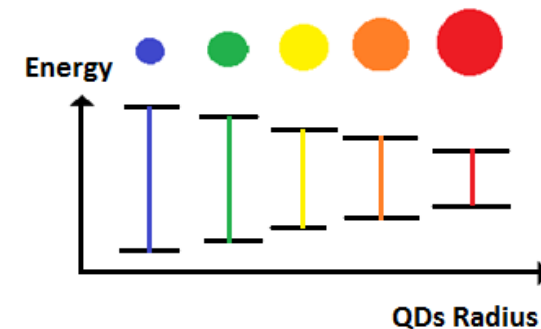
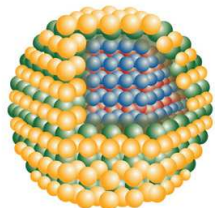
Pokud je rozměr materiálu s uvedenou vlnovou délkou srovnatelný (**quantum dots**), stanou se hladiny energií diskretními a **zakázaný pás stoupne** (přibližně kvadratická funkce rozměru)



Jiný zakázaný pás než očekávaný: quantum confinement

Pokud je rozměr materiálu s uvedenou vlnovou délkou srovnatelný (**quantum dots**), stanou se hladiny energií diskrétními a **zakázaný pás stoupne** (přibližně kvadratická funkce rozměru)

Elektronová struktura má ostré hrany a je (v závislosti na rozměru) plynule laditelná. Využití v nanotechnologiích, např. pro nastavení požadované barvy (\Rightarrow quantum dot displays)



Semimetal × half-metal × metalloid

Jak se tyto pojmy liší?

Který z nich se do češtiny překládá slovem polokov?

Semimetal × half-metal × metalloid

Semimetals (Sn, Sb, As, grafit v rovině šestiúhelníků, ...):

materiály s velmi malým překryvem valenčního a vodivostního pásu \Rightarrow s nízkou, ale nenulovou, hustotou stavů na $E_F \Rightarrow$ vodivé, ale s nižší hustotou volných nosičů náboje než metals

Metalloids (B, Si, Ge, opět Sb, opět As, ...) = polokovy:

materiály kombinující vlastnosti kovů (např. "kovový" vzhled: zakázaný pás, pokud existuje, je užší než energie viditelných fotonů) a nekovů (např. křehkost: vazby mezi atomy nejsou dominantně kovové nebo nižší-než-kovová vodivost)

Half-metals (CrO_2 , Fe_3O_4 , ...):

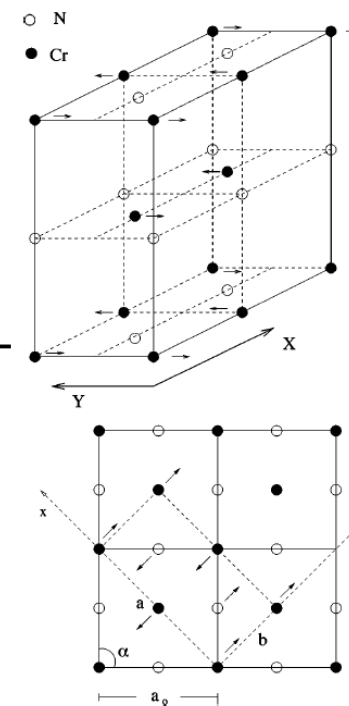
materiály mající zcela zaplněný valenční pás pro spiny jedné orientace, a částečně zaplněný pro spiny druhé orientace \Rightarrow vodivost závisí na spinu (nutnou podmínkou jsou různé počty el. se spinem \uparrow a $\downarrow \Rightarrow$ všechny half-metals jsou magnetické)

Jiná vodivost než očekávaná: Mott insulators

Materiály kde rutinně spočítaná elektronová struktura neobsahuje zakázaný pás (tj. měly by vodit), ale nevodí. Důvodem je odpuzování elektronů (\Leftrightarrow jejich pohyb v protoru je korelovaný), které se tím navzájem nutí zůstat na místě.

Nutná (nikoliv postačující) podmínka:
Mottovy izolátory jsou antiferomagnetické

Příklad: CrN (za nízké T jsou stejné spiny v rovinách 110: vždy dvě se spiny nahoru, dvě se spiny dolů). Odpuzování elektronů se stejnými spiny v sousedních rovinách 110 vede zároveň k deformaci mřížky: kubická se změní na orthorhombickou



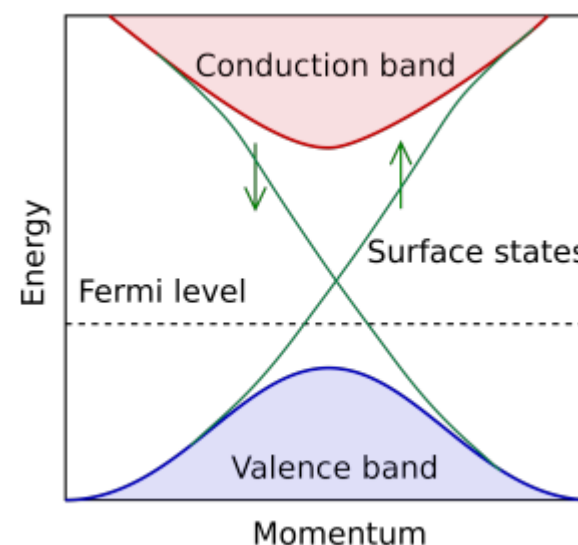
[A. Filipetti et al., Phys. Rev. B 59, 7043 (1999)]

Jiná vodivost než očekávaná: topological insulators

Materiály kde rutinně spočítaná elektronová struktura objemového materiálu obsahuje zakázaný pás (tj. neměly by vodit, a ve svém objemu skutečně nevodí), ale na povrchu obsahují další elektronové stavy uvnitř zakázaného pásu
⇒ po povrchu vodí.

Nejde o dvouelektronové stavy:
jeden pás (\Leftrightarrow vodivý kanál) pro spiny nahoru, jeden pro spiny dolů.

Příklad: Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Bi_2Sb_2



Role vzdálenosti E_F od vakua

Šířka zakázaného pásu udává excitační energii, ne však

- ionizační energii = elektronovou afinitu (vzdálenost dna vodivostního pásu, odkud vyrážíme elektrony, od vakua) a
- výstupní práci (vzdálenost Fermiho meze od vakua),

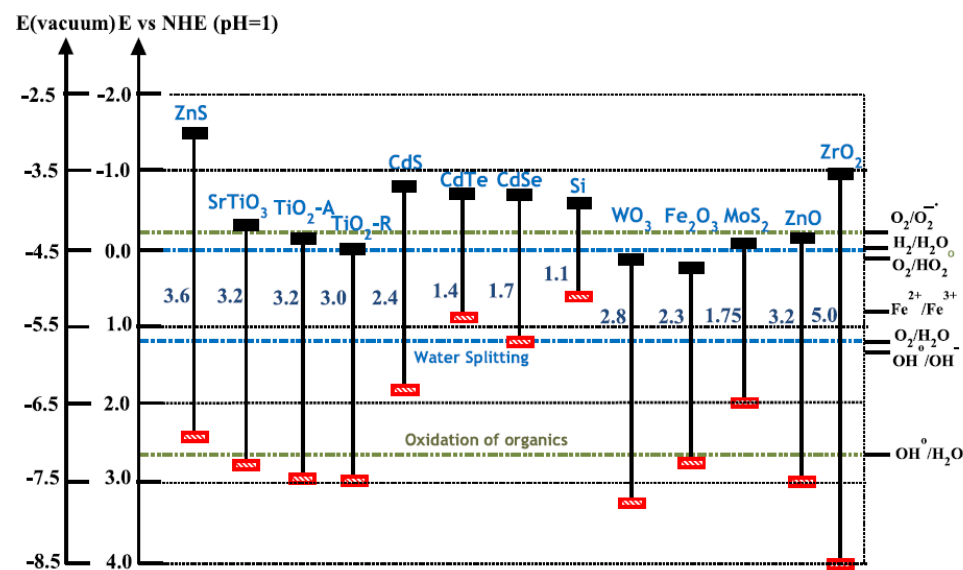
to jsou samostatné veličiny (v případě kovu splývají, v případě materiálu se zakázaným pásem nikoliv).

Proč je vzdálenost zakázaného pásu od vakua (v praxi od vodíkové elektrody, NHE) důležitá?

Role vzdálenosti E_F od vakua

Proč je vzdálenost zakázaného pásu od vakua (v praxi od vodíkové elektrody, NHE) důležitá?

Při katalýze procesu (water splitting, oxidation of organics) využívajícího fotony chceme nejen užší zakázaný pás než je energie fotonů, ale i to aby hladiny na kterých proces probíhá byly uvnitř pásu). Viz fotoindukované vlastnosti v kapitole 11.



Neprůhledné izolanty

Materiál (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , ...) je naprostý elektrický izolant

⇔ má široký zakázaný pás (vysokou excitační energii) který elektrony nikdy nepřeskočí (běžné kritérium >3 eV)

⇔ energii fotonů viditelného světla (1.5-3 eV) nejde investovat do přeskokování zakázaného pásu

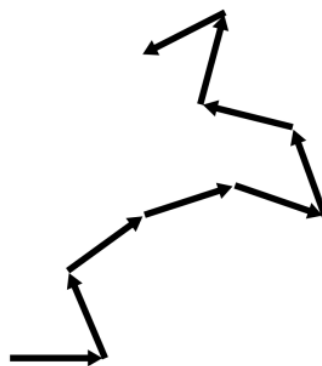
⇔ materiál je pro viditelné světlo zcela průhledný

Proč tedy existují materiály (guma, dřevo, sníh, ...) které jsou izolanty a přitom neprůhledné?

Neprůhledné izolanty

Proč tedy existují materiály (guma, dřevo, sníh, ...) které jsou izolanty a přitom neprůhledné?

Protože jde o výše zmíněné molecular solids - nepředstavují síť atomů, ale neuspořádanou změť molekul. Molekuly mají sice vysokou excitační energii (ekvivalent zakázaného pásu), ale foton se od molekul odráží a mění směr dokud (ve většině případů) nevyletí zpět stejným povrchem na který dopadl.



Výše uvedené platí pro všechny vlnové délky zhruba stejně, proto mají sníh, surová guma, ... bílou barvu.

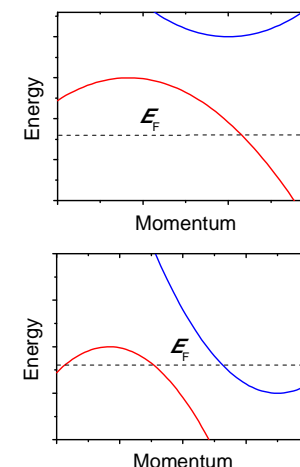
Co ovlivňuje hustotu nosičů náboje

Potřebujeme delokalizované el. z částečně zaplněných pásů

Lichý počet el. na primitivní buňku, např. alkalické kovy **Li, Na, K, ...** \Rightarrow splněno automaticky

Sudý počet el. na buňku, ale pásy se překrývají, např. **Be, Mg, Ca, ...** kde z s-orbitalů a p-orbitalů (p- jsou v izol. atomu prázdné) vzejde jediný velký částečně zaplněný sp-pás \Rightarrow **splněno** "nouzovým způsobem", ale **pro dvojnásobek el. než pro alkalické kovy**

V přechodových kovech jsou (kapitola 2) delokalizovány hlavně s-elektrony, jejich izol. atomy (v kondenzované fázi se opět poněkud uplatní i hybridizace s p-orbitaly) mají vždy 1 nebo 2. Rozdíl je ovšem v míře rizika přeskočení do relativně lokalizovaných d-orbitalů \Rightarrow nejjistější je když je d-orbital zcela zaplněn jako u **Cu, Au, Ag, ...** (nejvodivější prvky vůbec)

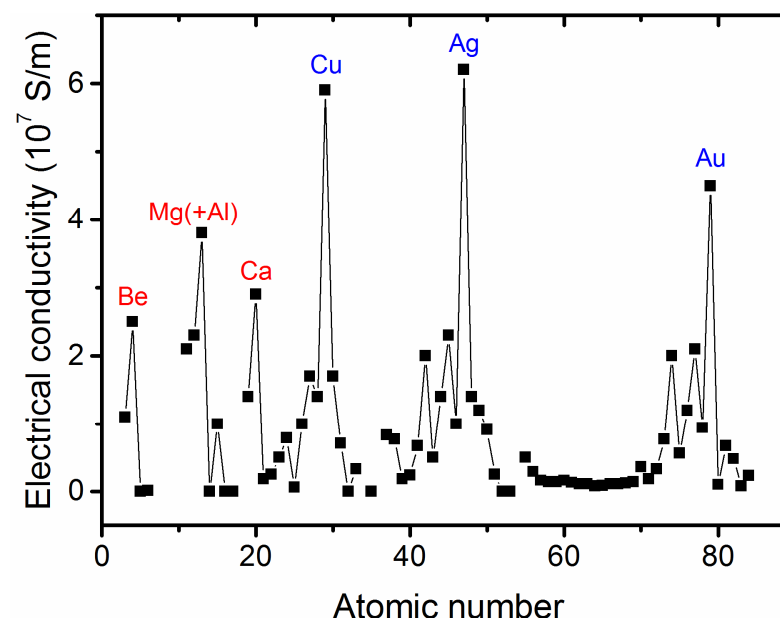


Co ovlivňuje hustotu nosičů náboje

Totéž v grafické podobě

Lokální maxima pro Be, Mg, Ca
 \Leftrightarrow val. konfigurace $ns^2.np^0$, ale pásy vzešlé z s- a p- orbitalů mají blízké energie a el. mezi nimi snadno přeskakují (sp pás zaplněn z 2/8)

Lokální maxima pro Cu, Ag, Au
(val. konfigurace $nd^{10}.[n+1]s^1$)
 \Leftrightarrow d-pás je zcela zaplněn
 \Leftrightarrow delokalizované s-elektrony mohou vést proud bez rizika že místo toho uvíznou v lokalizovaném d-orbitalu



1 IA H Hydrogen 1.008	2 IIA Be Beryllium 9.012	3 Li Lithium 6.941	4 B Boron 10.811	5 C Carbon 12.011	6 N Nitrogen 14.007	7 O Oxygen 15.999	8 F Fluorine 18.998	9 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.06	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	19 K Potassium 39.098
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328	57-71 La-Lu Lanthanum to Lutetium	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.225
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Ac-Lr Actinium to Lawrencium	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [268]
			110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uut Ununtrium [288]
			116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]	119 Uus Ununseptium [295]	120 Uuo Ununoctium [296]	

Jedy

U periodické tabulky by bylo možné se ještě zdržet
- například otázkou které prvky jsou nejtoxičtější a proč -
ale to už není tématem pro fyziku pevných látek

																18 VIIIA He																			
1 IA																	2 IIA																		
1 H Hydrogen 1.008																	2 He Helium 4.003																		
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012															5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180														
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.066	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948											19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.887	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 84.788
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.96	43 Tc Technetium 98.907	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.294																		
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.328															80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.38	82 Pb Lead 207.2			85 At Astatine 210	86 Rn Radon 222													
87 Fr Francium 223	88 Ra Radium 226	89 Ac Actinium 227	90 Th Thorium 232	91 Pa Protactinium 231	92 U Uranium 238	93 Np Neptunium 237	94 Pu Plutonium 244	95 Am Americium 243	96 Cm Curium 247	97 Bk Berkelium 247	98 Cf Californium 251	99 Es Einsteinium 252	100 Fm Fermium 257	101 Md Mendelevium 258	102 Uu Ununpentium 261	103 Uu Ununhexium 262	104 Uu Ununseptium 263																		

klasicky toxické

radioaktivní (plus následující řádka)

neškodný Bi

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)

Východiska:

- pro každý atom a elektronový stav lze (po integraci přes 1. BZ = sumě přes všechny vektory \mathbf{k}) uvést váhu stavu na atomu (součet vah přes všechny atomy je roven 1)
- v reálném materiálu (nikoliv nekonečném krystalu) je každý elektronový stav lokalizován v konečné oblasti prostoru (na konečné množině atomů) ... jde o to jak velké

Součet kvadrátů vah elektronových stavů přes všechny atomy (teor. přes ∞ atomů, v praxi přes N atomů):

- min. $1/N$, pokud je váha na každém atomu stejná ($N \times [1/N]^2$)
- max. 1, pokud stav sedí na jediném atomu (ostatní váhy 0)

Veličina se nazývá **Inverse Participation Ratio (IPR)**

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)

Vyšší inverse participation ratio



stav je lokalizován na méně atomech



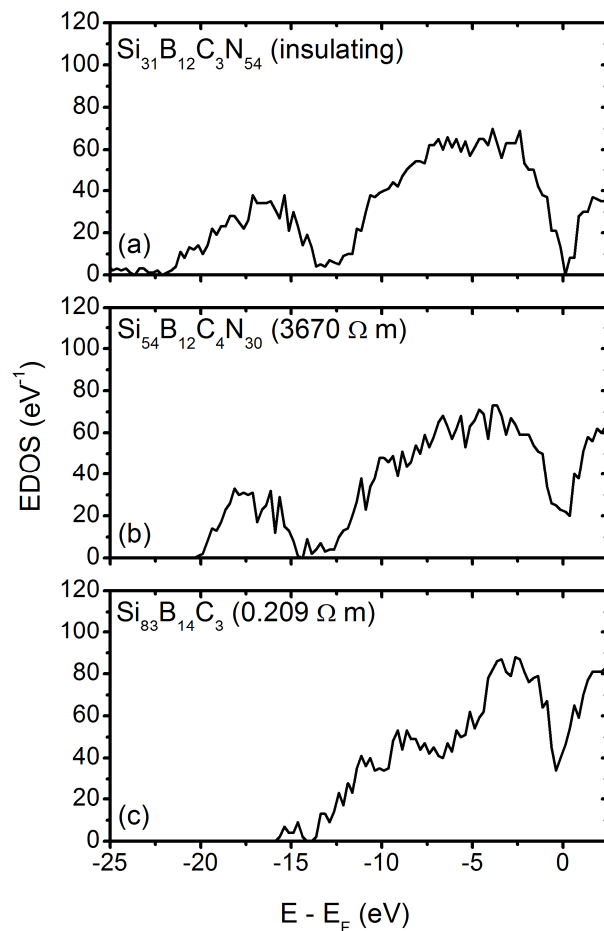
elektron, který se v něm nachází, je méně pohyblivý



materiál má menší elektrickou vodivost (pro danou koncentraci volných nosičů náboje)

Věc je o to důležitější, že IPR je často zvýšený právě u hran zakázaného pásu (tj. pro stavy které především zajišťují el. vodivost, resp. zajišťovaly by kdyby byly delokalizované)

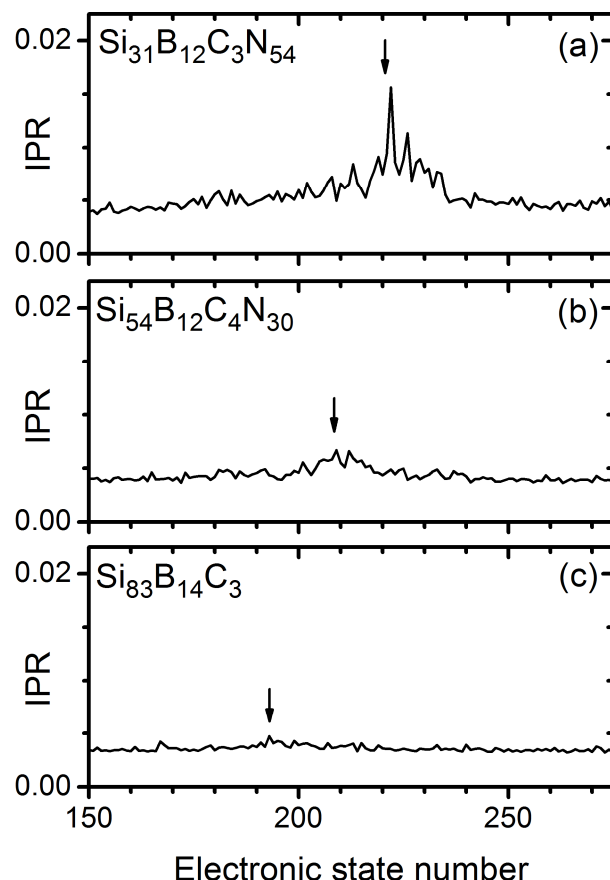
Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)



Výpočty vlivu obsahu N v SiBCN

S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (kolem $E = E_F$), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita

Role toho jak jsou stavy lokalizované (inverse participation ratio)



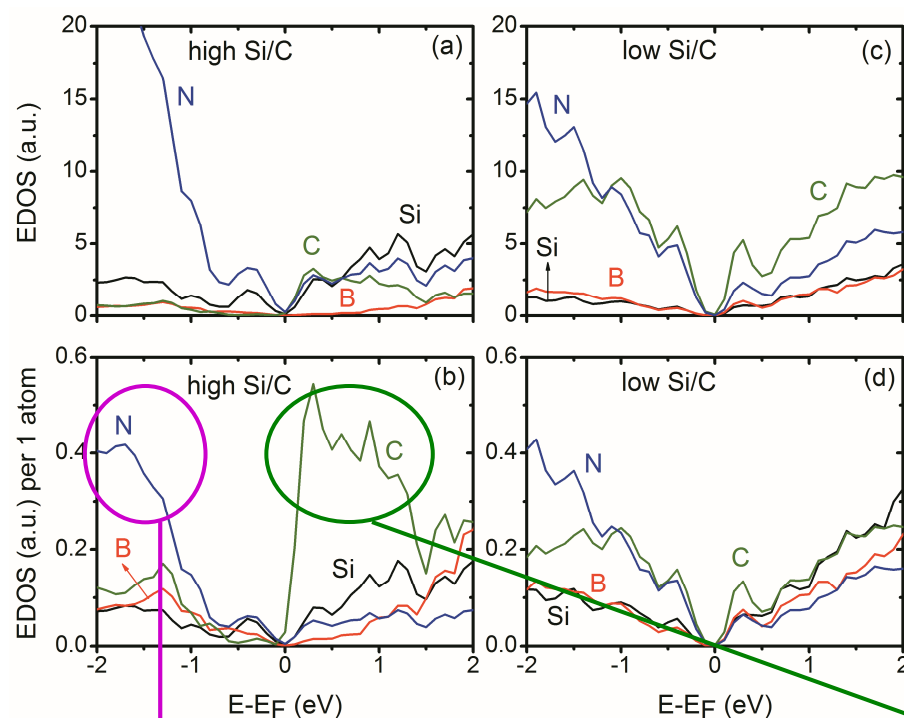
Výpočty vlivu obsahu N v SiBCN

S klesajícím obsahem N se uzavírá zakázaný pás (šipka: Fermiho mez), a paralelně k tomu klesá naměřená elektrická rezistivita

V souladu s tím klesá i Inverse Participation Ratio (IPR) kolem Fermiho meze - stavy jsou delokalizovanější, tj. elektrony pohyblivější

Role toho kde jsou stavy lokalizované

příklad pro amorfní $\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$ a $\text{Si}_{11}\text{B}_{14}\text{C}_{39}\text{N}_{36}$



Obsazené stavy jsou typicky více lokalizovány na prvku s vysokou elektronegativitou (zde N), a naopak

Klíčová je zejména lokalizace stavů kolem Fermiho meze

Někdy je to jasné (např. dopanty v polovodičích)

Někdy to jasné není (amorfní materiály). Obrázek ukazuje že stavy kolem (nad) E_F jsou na C lokalizovány mnohem více než odpovídá jeho obsahu \Rightarrow zejména při nízkém obsahu C ($\text{Si}_{32}\text{B}_8\text{C}_6\text{N}_{54}$) má C roli dopantu

[J. Houska and S. Kos, J. Appl. Phys. 108, 083711 (2010)]

Role toho kde jsou stavy lokalizované hidden structure

Phys. Status Solidi A, 1–6 (2010) / DOI 10.1002/pssa.200982877



Hidden structure in amorphous solids

F. Inam¹, James P. Lewis², and D. A. Drabold^{1,3}

¹Department of Physics and Astronomy, Ohio University, Athens, Ohio 45701, USA

²Department of Physics, West Virginia University, Morgantown, West Virginia 26506, USA

³Trinity College, Cambridge CB2 1TQ, UK

Received 6 August 2009, revised 6 November 2009, accepted 8 November 2009

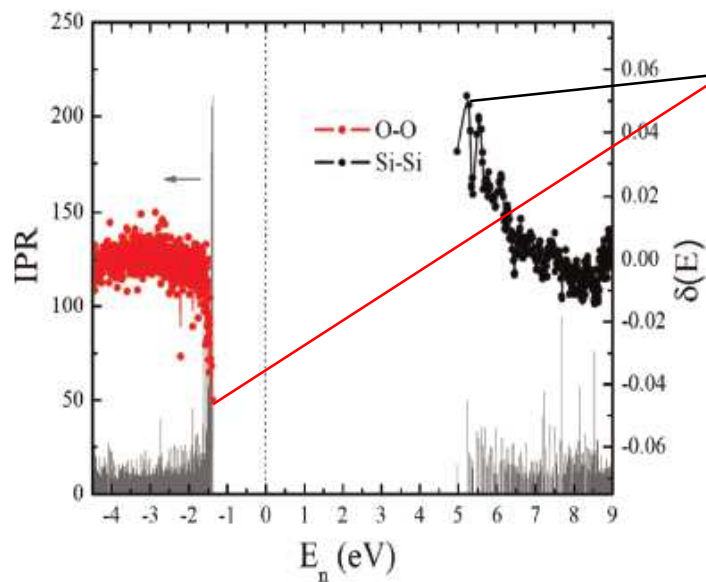
Published online 5 February 2010

PACS 31.15.ae, 61.43.Bn, 61.43.Dg, 71.23.Cq

*Corresponding author: e-mail drabold@ohio.edu, Phone: (+1) 740 593 1715, Fax: (+1) 740 593 0433

Recent theoretical studies of amorphous silicon (a-Si) [Pan et al., Phys. Rev. Lett. **100**, 206403 (2008)] have revealed subtle but significant structural correlations in network topology; the tendency for short (long) bonds to be spatially correlated with other short (long) bonds). These structures were linked to the

electronic band tails in the optical gap. In this paper, we further examine these issues for a-Si, and demonstrate that analogous correlations exist in amorphous SiO₂, and in the organic molecule, β -carotene. We conclude with a discussion of the origin of the effects and its possible generality.



Klíčová je zejména lokalizace stavů kolem Fermiho meze

V této souvislosti lze zkoumat ještě skrytější fenomény, třeba lokalizaci

- pod E_F na krátkých vazbách a
- nad E_F na dlouhých vazbách

Různý charakter jednotlivých orbitalů

Příkladem budiž kubický (rocksalt) TiC a jeho stříhový modul

- čtvrtý orbital je relativně směrový (kovalentní) \Rightarrow zvyšuje C_{44}
- pátý orbital je relativně nesměrový (kovový) \Rightarrow snižuje C_{44}

K úplnému obsazení čtvrtého orbitalu (orb. ve čtvrtém pásu) dojde pro 8.4 valenčního elektronu na primitivní buňku. TiC jich má 8, TiN jich má 9. Maximální stříhový modul (\Rightarrow maximální tvrdost) má tudíž tuhý roztok $\text{TiC}_{0.6}\text{N}_{0.4}$.

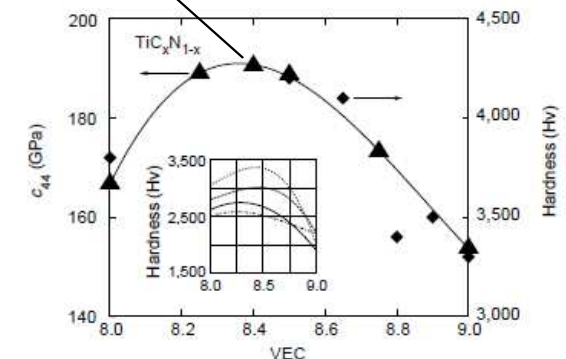
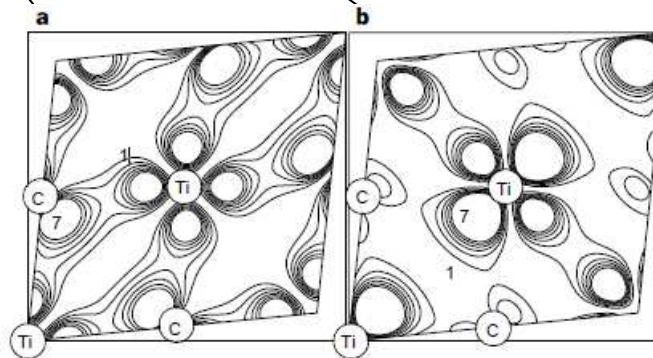
Naopak Cr má o dva valenční el. víc než Ti \Rightarrow zmíněný čtvrtý orbital je zaplněn pro CrN i CrC \Rightarrow max. pro $\text{CrC}_x\text{N}_{1-x}$ nenastává.

Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides

Seung-Hoon Jhi*, Jisoon Ihm†, Steven G. Louie† & Marvin L. Cohen†

* Department of Physics and Center for Theoretical Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

† Department of Physics, University of California at Berkeley, Berkeley, California 94720-7300, USA
and Materials Science Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA



7) Polovodiče

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

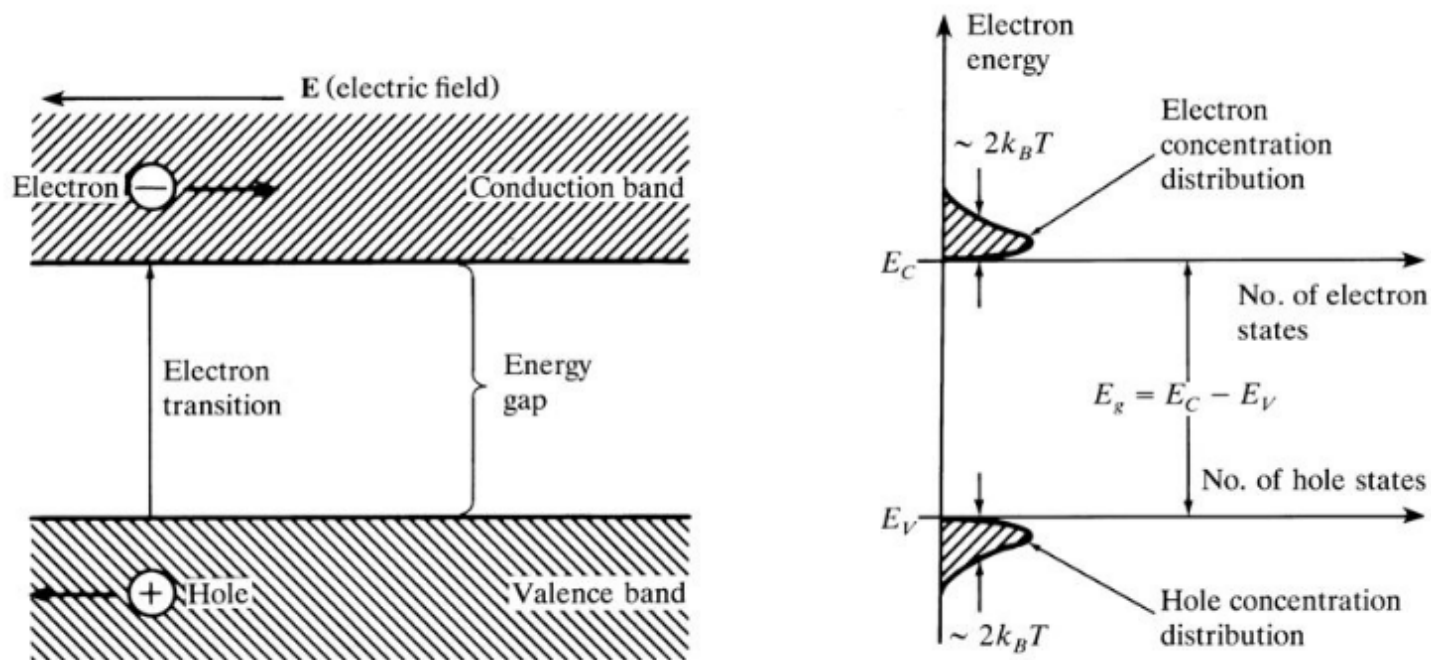
Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Polovodiče

Zakázaný pás je nenulový, ale dostatečně úzký aby excitace (\Rightarrow koncentrace elektronů ve vodivostním pásu & děr ve vodivostním pásu), v.t. Fermi-Diracovo rozdělení, stála za řeč

Níže jsou uvedeny související praktické informace, nezahrnuté do obecnější kapitoly č. 6



Polovodiče

Zakázaný pás je nenulový, ale dostatečně úzký aby excitace (\Rightarrow koncentrace elektronů ve vodivostním pásu & děr ve vodivostním pásu), v.t. Fermi-Diracovo rozdělení, stála za řeč

Kovy:

- el. rezistivita je nízká (10^{-6} - $10^{-8} \Omega\text{m}$, viz Ioffe-Regel limit)
- el. rezistivita (kvůli kmitům mříže) roste s teplotou
- role děr (elektronů s $m^* < 0$), viz Hallův jev, byla překvapením

×

Polovodiče:

- el. rezistivita je vyšší než u kovů (obvykle 10^{-4} až $10^7 \Omega\text{m}$)
- el. rezistivita (díky excitaci) klesá s teplotou
- role děr je rovnocenná roli elektronů
- možnost dopování

Dopování

Atomy jiného prvku (podle úhlu pohledu dopanty nebo nečistoty) vedoucí na nové elektronové stavy v zakázaném pásu polovodiče se mohou chovat jako

- 1) Shallow donors (o 1 elektron více, např. P v Si):
nové stavy blízko ($< 3k_B T = 78 \text{ meV}$) pod horním okrajem zakázaného pásu \Rightarrow snadná excitace do vodivostního pásu kde se objeví volné elektrony, E_F se posouvá nahoru
- 2) Shallow acceptors (o 1 elektron méně, např. B v Si):
nové stavy blízko ($< 3k_B T = 78 \text{ meV}$) nad dolním okrajem zakázaného pásu \Rightarrow snadná excitace z valenčního pásu kde se objeví "volné" díry, E_F se posouvá dolů
- 3) Double donors / acceptors (o 2 elektrony více / méně)

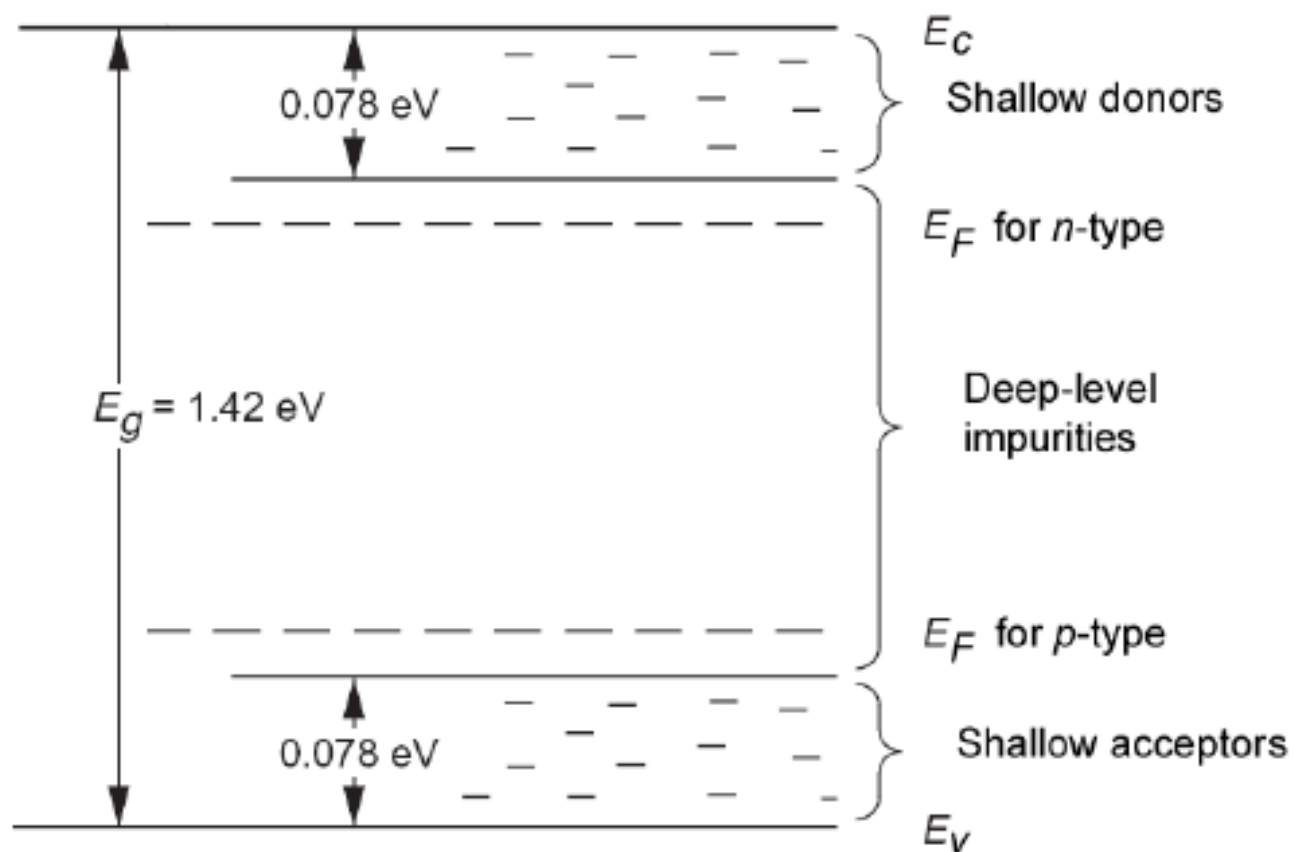
Dopování

Atomy jiného prvku (podle úhlu pohledu dopanty nebo nečistoty) vedoucí na nové elektronové stavy v zakázaném pásu polovodiče se mohou chovat jako

- 4) Deep-level impurities (např. atomy kovu):
nové stavy blízko středu zakázaného pásu.
Z hlediska vodivosti nežádoucí: volné nosiče náboje stejně nepřináší, a naopak působí jako recombination centers.
Nazývány také deep traps (electron trap mírně nad středem pásu, hole trap mírně pod středem pásu).

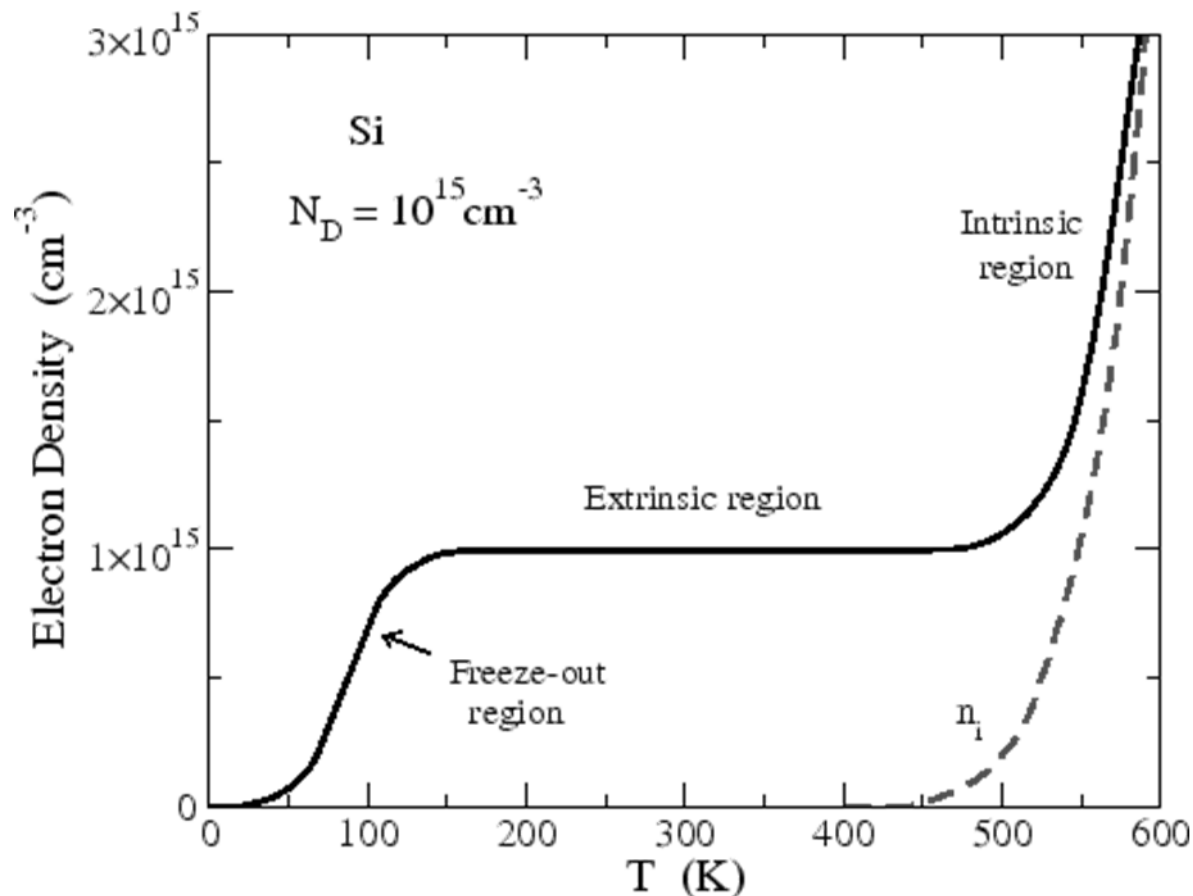
Dopování

Totéž v grafické podobě ($E_g = 1.42$ eV platí pro GaAs)



Dopování

Stavy lokalizované na dopantech jsou blízko okraje zakázaného pásu, k ionizaci prakticky všech dopantů proto stačí mnohem nižší teplota než k excitaci přes celý zakázaný pás



Efektivní hmotnost nosičů náboje

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

(k časté chybě $q\tau/2m^*.E$ viz kapitola 6)

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost

(\Leftrightarrow proč se liší od hmotnosti elektronu) ?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

Efektivní hmotnost nosičů náboje

Kde se vezme efektivní hmotnost?

- 2. Newtonův zákon v makrosvětě: $a = dv/dt = F/m$
- 2. Newtonův zákon pro pohyb elektronu v krystalu (za rychlost dosadíme grupovou rychlost přílušné vlny):

$$a = dv_g/dt = d/dt [d\omega(k)/dk] = dk/dt [d^2\omega(k)/dk^2]$$

a zároveň

$$F = dp/dt = \hbar dk/dt \quad (\text{protože } p = \hbar k)$$

\Downarrow

$$a = F/\hbar \cdot [d^2\omega(k)/dk^2] = F/\hbar^2 \cdot [d^2E(k)/dk^2] \quad (\text{protože } E = \hbar\omega)$$

\Downarrow (porovnáním s $a = F/m$, a přechod do 3D)

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

Efektivní hmotnost nosičů náboje

Kde se vezme efektivní hmotnost? (z jiného hlediska)

- volný elektron: vztah mezi E a k je přesně parabolický:

$$E = mv^2/2 = p^2/2m = \hbar^2 \cdot k^2/2m$$



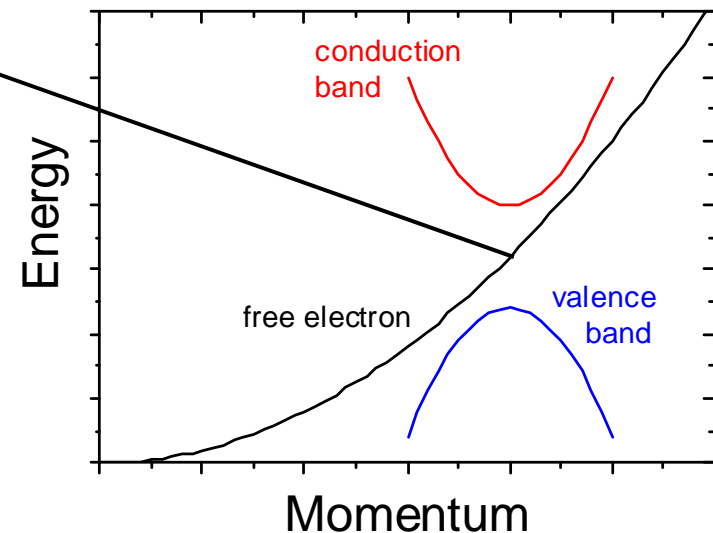
$$1/m = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E/dk^2$$

- elektron v krystalu: dno vodivostního (díry: vrchol valenčního) pásu také aproximujeme parabolou

$$E = E_0 + \hbar^2 \cdot k^2/2m^*$$



$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E/dk^2 = (3D) \ 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$



Efektivní hmotnost nosičů náboje

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

- **volný elektron** : pohybový zákon (pro vedení proudu klíčový; předminulý slide) i vztah mezi energií el. stavu a hybností (o ten zde tolik nejde; minulý slide) obsahuje $1/m$
- **elektron v krystalu** : uvedené vztahy obsahují $1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$



efektivní hmotnost je matematická konstrukce, umožňující nám nahradit tento výraz písmenkem na které jsme zvyklí:

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

Efektivní hmotnost nosičů náboje

Pro připomenutí $v = q\tau/m^*.E = \pm\mu.E$

a $j = nqv = nq^2\tau/m^*.E = \sigma.E = 1/\rho.E$

Kde se vezme efektivní hmotnost?

Proč je děrová efektivní hmotnost typicky větší než elektronová (viz tabulka) ?

Group	Material	Electron	Hole
IV	Si (4K)	1.06	0.59
	Si (300K)	1.09	1.15
	Ge	0.55	0.37
III-V	GaAs	0.067	0.45
	InSb	0.013	0.6
II-VI	ZnO	0.29	1.21
	ZnSe	0.17	1.44

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

- pro elektron v krystalu jde o to jak zakřiven je vodivostní pás
- obdobně pro díry jde o to jak zakřiven je valenční pás

Vodivostní pás je obvykle zakřivenější (zejména pro úzké zakázané pásy) \Rightarrow efektivní hmotnost elektronu je menší

Přesněji jde o tenzor $1/m_{i,j}^*$ (to neznamená že je tenzorem $m_{i,j}^*$)
Směr zrychlení nemusí odpovídat směru síly.

Efektivní hmotnost nosičů náboje

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

- pro elektron v krystalu jde o to jak zakřiven je vodivostní pás
- obdobně pro díry jde o to jak zakřiven je valenční pás

Znaménko efektivní hmotnosti:

- elektron u dna vodivostního pásu $m^* > 0$
- díra u vrcholu valenčního pásu $m^* > 0$
(chybějící elektron u vrcholu val. pásu $m^* < 0$)
- jinde než u vrcholu a dna: v různých směrech (tenzor $1/m_{i,j}^*$ zmíněný výše) mohou být i různá znaménka, nejen velikosti

Efektivní hmotnost nosičů náboje

$$1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot \partial^2 E / \partial k_i \partial k_j$$

- pro elektron v krystalu jde o to jak zakřiven je vodivostní pás
- obdobně pro díry jde o to jak zakřiven je valenční pás

Představa děr (elektronů s $m^* < 0$):

- funguje dokud vysvětlujeme vliv vnějšího elektromagnetického pole (vnitřní pole tvořené částicemi pevné látky je započítáno v m^*)
- přestává fungovat při vysvětlování experimentů kde působí setrvačné síly (Stewart-Tolman effect: vodič pohybující se se zrychlením) nebo gravitační síly

Koncentrace elektronů a děr

Kovy (kapitola 5):

jediný parabolický pás

$$D(\varepsilon) = 1/2\pi^2 \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon}$$

Polovodiče:

parabolický valenční pás $D(E) = 1/2\pi^2 \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{(E_V - E)}$

parabolický vodivostní pás $D(E) = 1/2\pi^2 \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{(E - E_C)}$

Koncentrace elektronů a děr

Integrací součinu

(i) hustoty stavů ve valenčním pásu (od $-\infty$ do E_V)

$$D(E) = 1/2\pi^2 \cdot (2m^*/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{(E_V - E)} \text{ a}$$

(ii) obsazenosti stavů ($k_B T \ll E_g$: Boltz. rozdělení $e^{-(E-E_F)/k_B T}$)

Ize odhadnout hustotu děr

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}} \quad \text{kde} \quad N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Obdobně integrací součinu

(i) hustoty stavů ve vodivostním pásu (od E_C do ∞) a

(ii) obsazenosti stavů

Ize odhadnout hustotu vodivostních elektronů

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} \quad \text{kde} \quad N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Koncentrace elektronů a děr

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Součin obou koncentrací

$$np = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}} = N_{eff}^C N_{eff}^V e^{\frac{E_V - E_C}{kT}}$$

nezávisí na E_F . Dopováním (posouváním E_F)
tedy měníme n , p a $n+p$, ale nikoliv np .

Tento tzv. **mass action law** (obvykle ve tvaru $np = n_i^2$), resp.
z něj plynoucí **koncentrace minoritních nosičů náboje**, je
důležitý pro konstrukci / popis činnosti elektronických
součástek (viz např. popis fungování slunečních článků níže)

Koncentrace elektronů a děr

$$p = N_{eff}^V e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^V = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

$$n = N_{eff}^C e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}}$$

$$N_{eff}^C = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2}$$

Dále pro nedopovaný polovodič

$$n = p = 2 \left[\frac{2\pi m_n^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{-(E_C - E_F)}{kT}} = 2 \left[\frac{2\pi m_p^* kT}{h^2} \right]^{3/2} e^{\frac{(E_V - E_F)}{kT}}$$

$$\Rightarrow E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + \frac{3}{4} kT \ln \left(\frac{m_p^*}{m_n^*} \right)$$

Upřesnění informace z minulé kapitoly 6 o Fermiho mezi uprostřed pásu (pro nízké teploty to ovšem skoro platí)

PN přechod

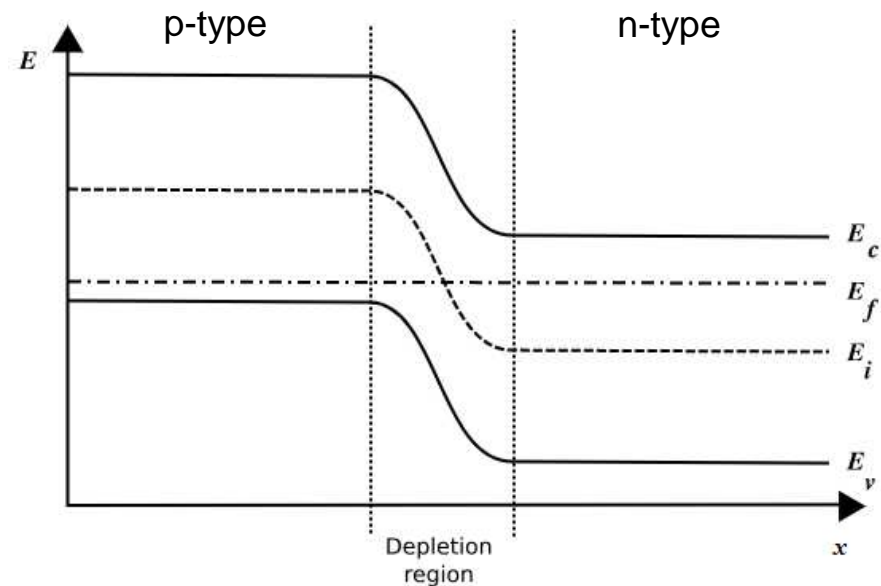
- p-dopovaný polovodič má E_F u dna zakázaného pásu
- n-dopovaný polovodič má E_F u vrcholu zakázaného pásu
- ve stacionárním stavu je ale E_F jen jedna, tj. na rozhraní obou polovodičů se musí vyrovnat



zakázané pásy (resp. celé elektronové struktury) obou polovodičů se vůči sobě posunou, vznikne napěťový rozdíl ΔV

ΔV motivuje

- elektrony k driftu z 'p' do 'n'
 - díry k driftu z 'n' do 'p'
- tj. minoritní nosiče náboje motivuje k driftu do sousední oblasti, pro majoritní nosiče náboje je naopak bariérou



PN přechod

Jiný argument vedoucí
ke stejnému závěru:

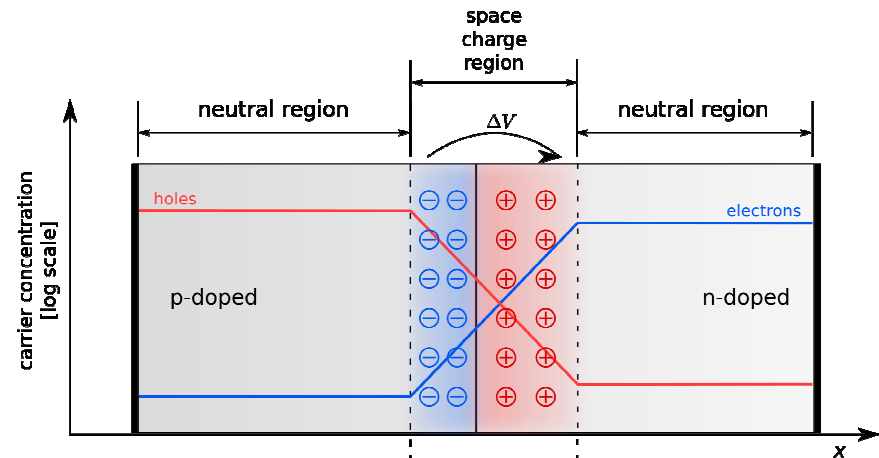
na rozhraní p- a n-dopovaného
polovodiče dojde v důsledku
difuze majoritních nosičů
náboje k jejich rekombinaci



zůstanou tam jen nepohyblivé ionty (stejného znaménka jaké
mají majoritní nosiče náboje v sousedním polovodiči)



majoritní nosiče náboje ze sousedního polovodiče jsou těmito
ionty odpuzovány, PN přechod je pro ně tedy neprůchodný

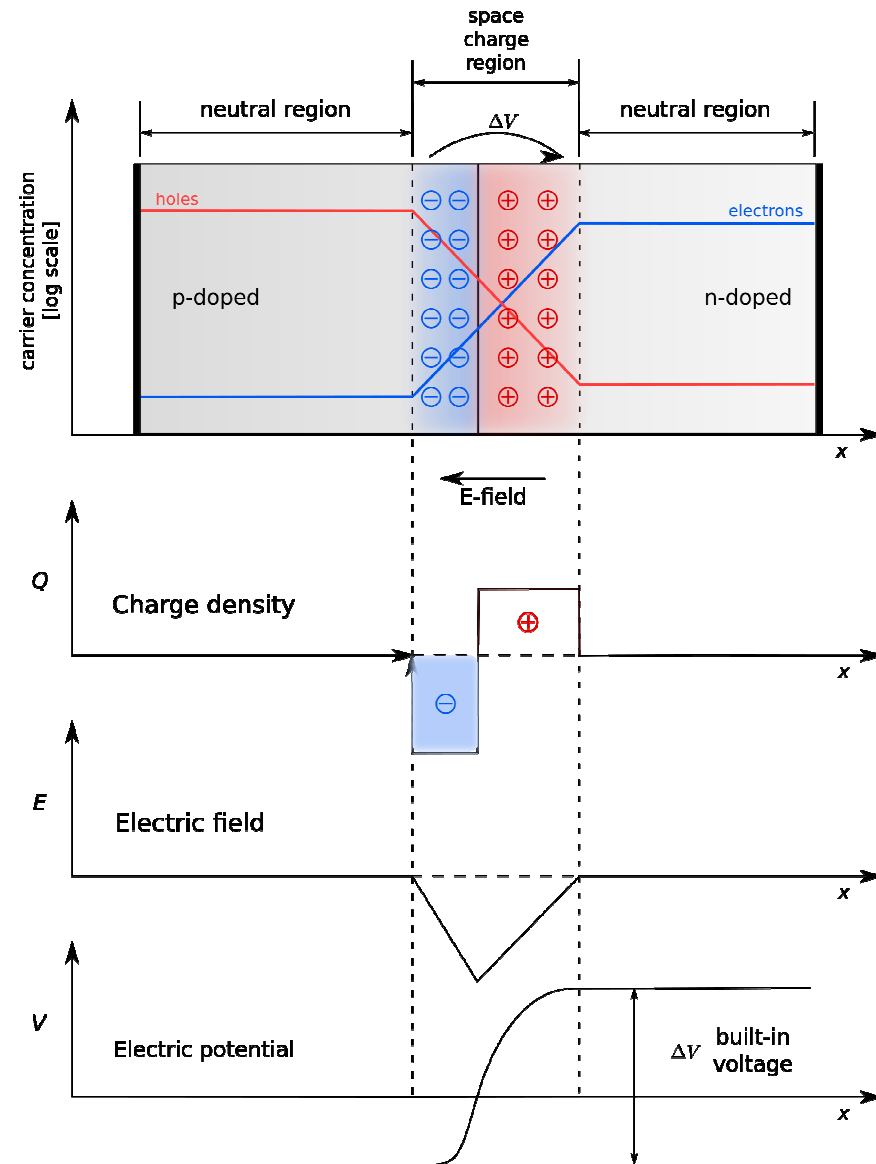


PN přechod

Jiný argument vedoucí
ke stejnému závěru:

na rozhraní p- a n-dopovaného
polovodiče dojde v důsledku
difuze majoritních nosičů
náboje k jejich rekombinaci

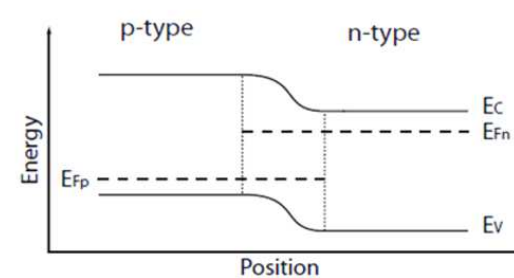
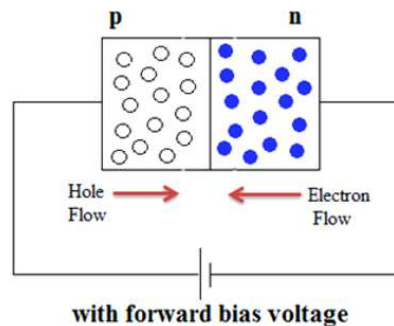
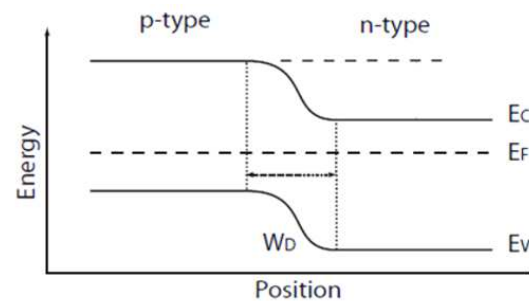
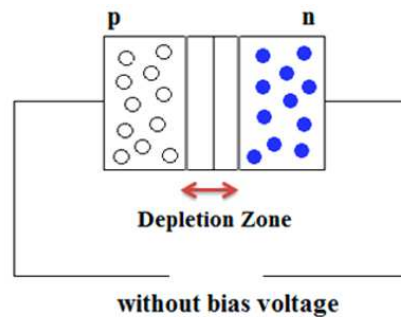
totéž v grafické podobě
(nezaměňovat energii E a
intenzitu elektrického pole E)



PN dioda

V elektrickém obvodu je výsledná bariéra pro majoritní nosiče náboje součtem původní bariéry ΔV a přiloženého napětí

'+' na 'p' (forward bias): zapojení v propustném směru které výslednou bariéru snižuje, napětí $-\Delta V$ (desetiny voltu) stačí aby bariéra zmizela a odpor diody dramaticky klesl

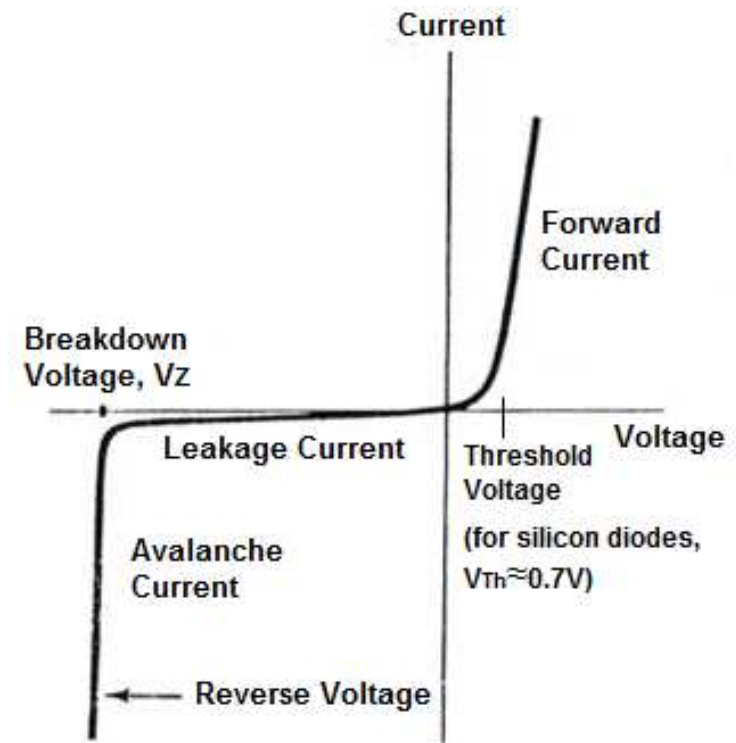


PN dioda

V elektrickém obvodu je výsledná bariéra pro majoritní nosiče náboje součtem původní bariéry ΔV a přiloženého napětí

'+' na 'p' (forward bias): zapojení v propustném směru které výslednou bariéru snižuje, napětí $-\Delta V$ (desetiny voltu) stačí aby bariéra zmizela a odpor diody dramaticky klesl

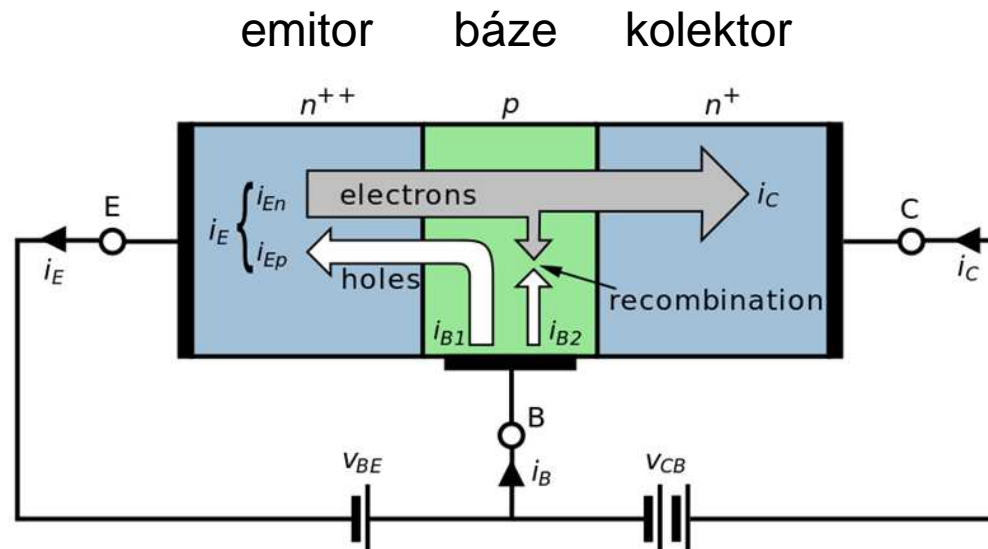
'-' na 'p' (reverse bias): zapojení v závěrném směru které bariéru ještě zvyšuje, až do napětí vedoucího k průrazu (desítky V) teče jen malý proud zajišťovaný minoritními nosiči náboje



NPN tranzistor

PN přechod mezi emitorem a bází je v propustném směru. Nízké napětí V_{BE} jej proto zprůchodní, a mnoho majoritních nosičů náboje (emitor je silně dopován) se dostane do báze.

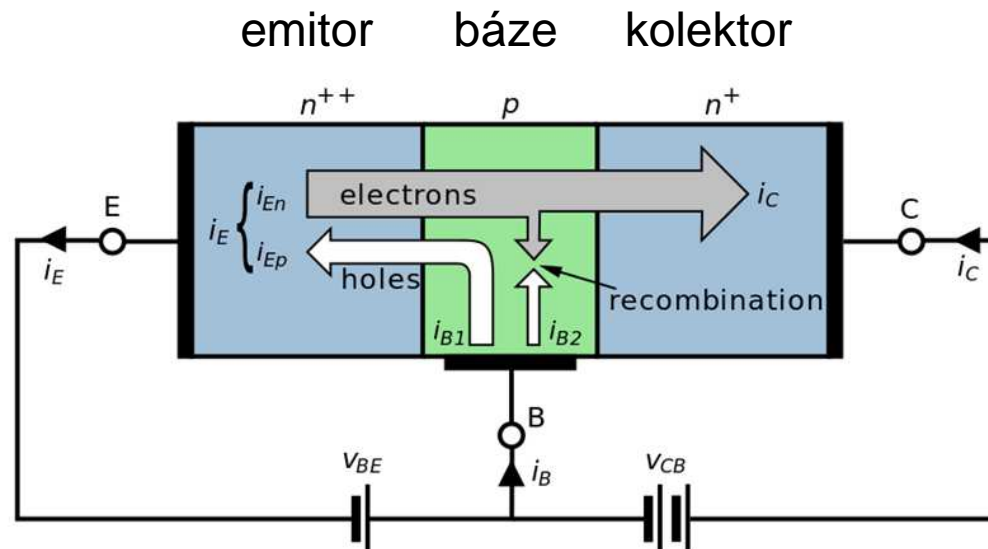
V bázi jsou tyto nosiče náboje minoritními. Rekombinuje jich ale jen málo, protože (i) báze je dopovaná slaběji a (ii) báze je tenká, tj. stihnou skrz ni prodifundovat.



NPN tranzistor

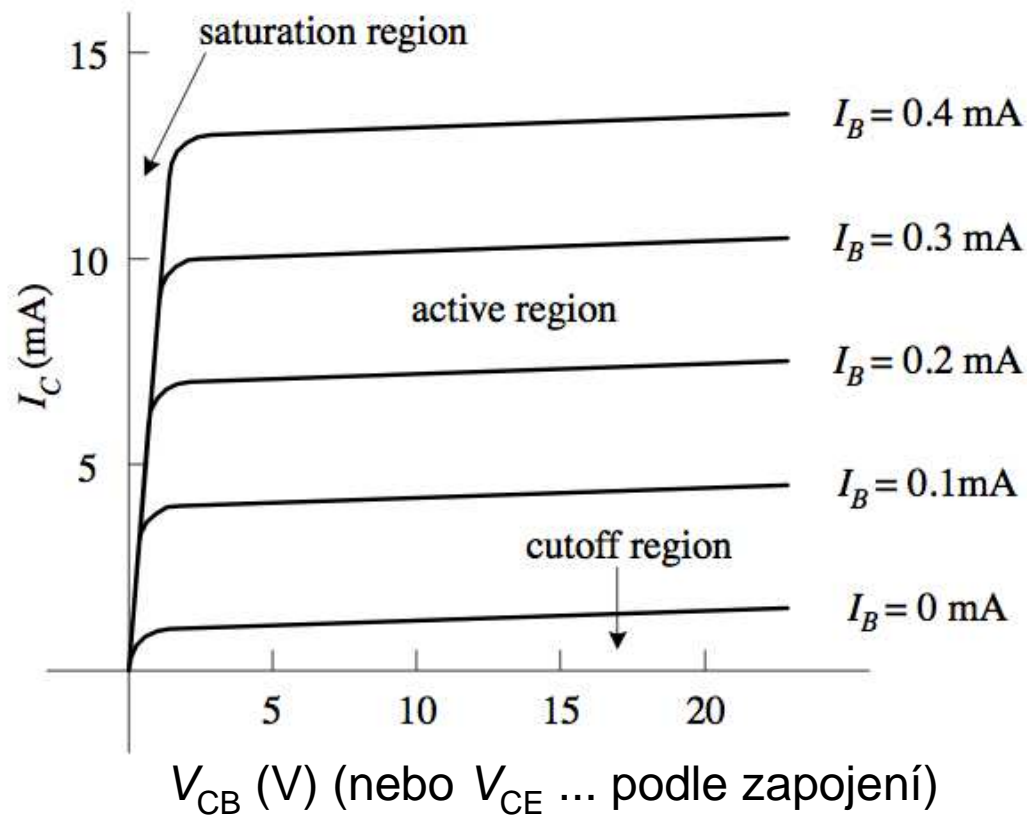
PN přechod mezi bází a kolektorem je v závěrném směru, tj. je propustný pro nosiče náboje které jsou v bázi minoritními, ale ve velkém množství se tam dostaly dostaly z emitoru a stihly skrz ni prodifundovat dříve než rekombinovaly

Malý proud i_B tedy umožní tok mnohem většího proudu i_C (zesílení $\approx 100\times$). NC 1958 (Bardeen, Brattain, Shockley).



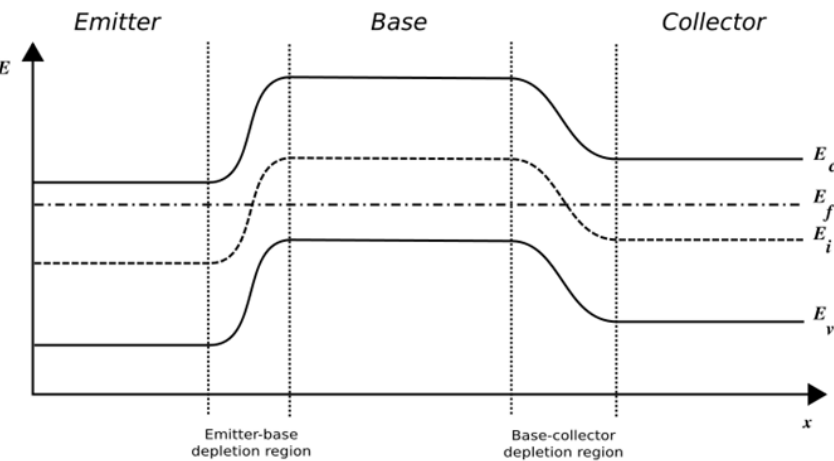
NPN tranzistor

Malý proud i_B tedy umožní tok mnohem většího proudu i_C (zesílení $\approx 100\times$). NC 1958 (Bardeen, Brattain, Shockley).

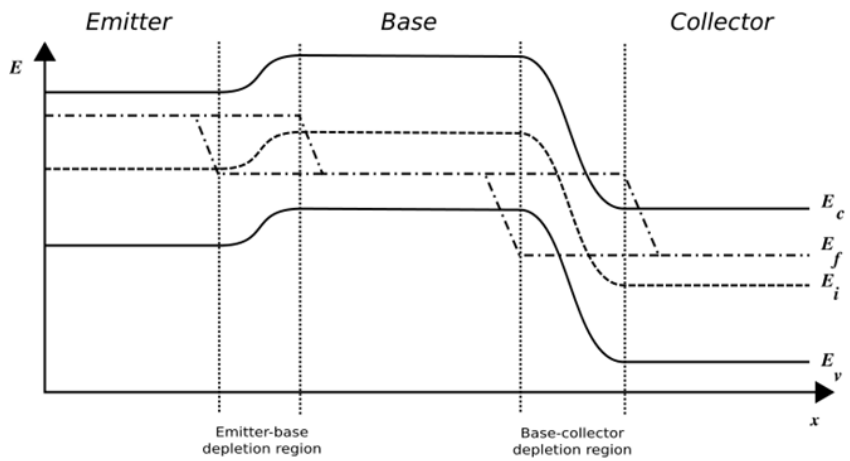


NPN tranzistor

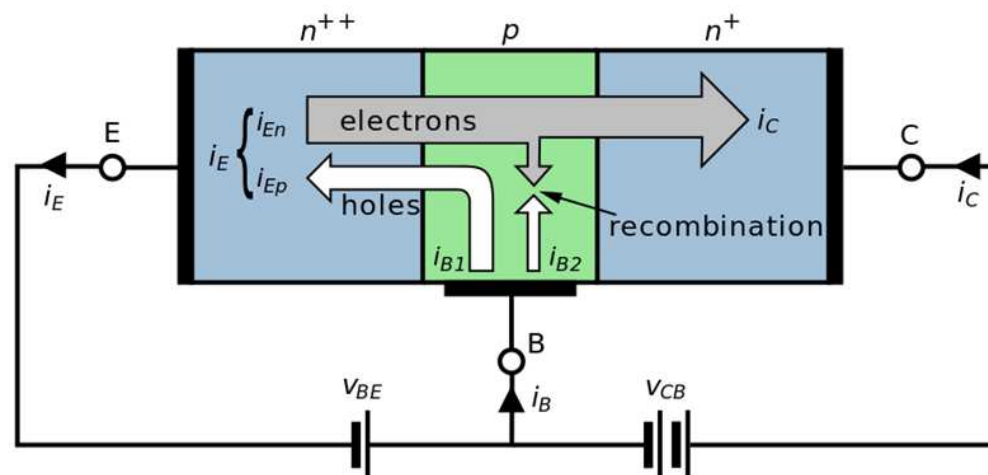
bez napětí



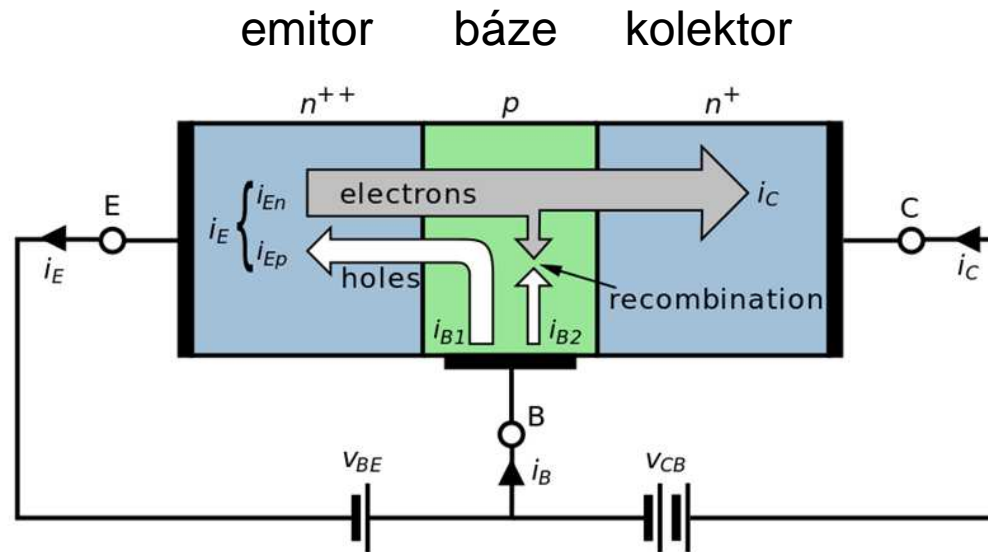
po připojení napětí



emitor báze kolektor



NPN tranzistor



Věc se zalíbila firmě **Tokyo Tsushin Kogyo Kabushiki Kisha**

Začala vyrábět první tranzistorová rádia, a kvůli celosvětové vyslovitelnosti jména se přejmenovala na **Sony**

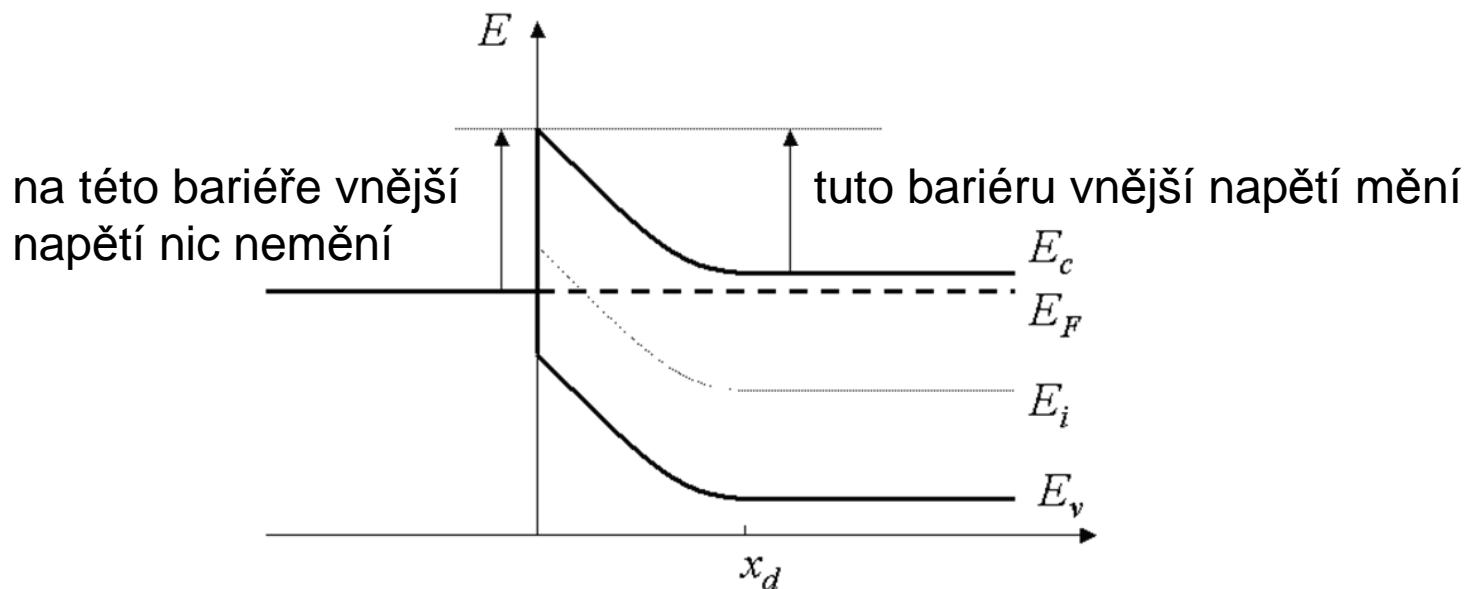


Schottkyho přechod

Nikoliv P+N ale kov+N (nebo kov+P)

I zde platí že E_F je jen jedna, že blízko rozhraní vznikne v polovodiči oblast bez volných nosičů náboje, že pásová struktura se zakříví a vznikne bariéra, že ji lze zlikvidovat napětím v propustném směru (pro kov+N: '-' na N)

Rozdíl je v tom že nehrají roli minoritní nosiče náboje



Měření typu vodivosti

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

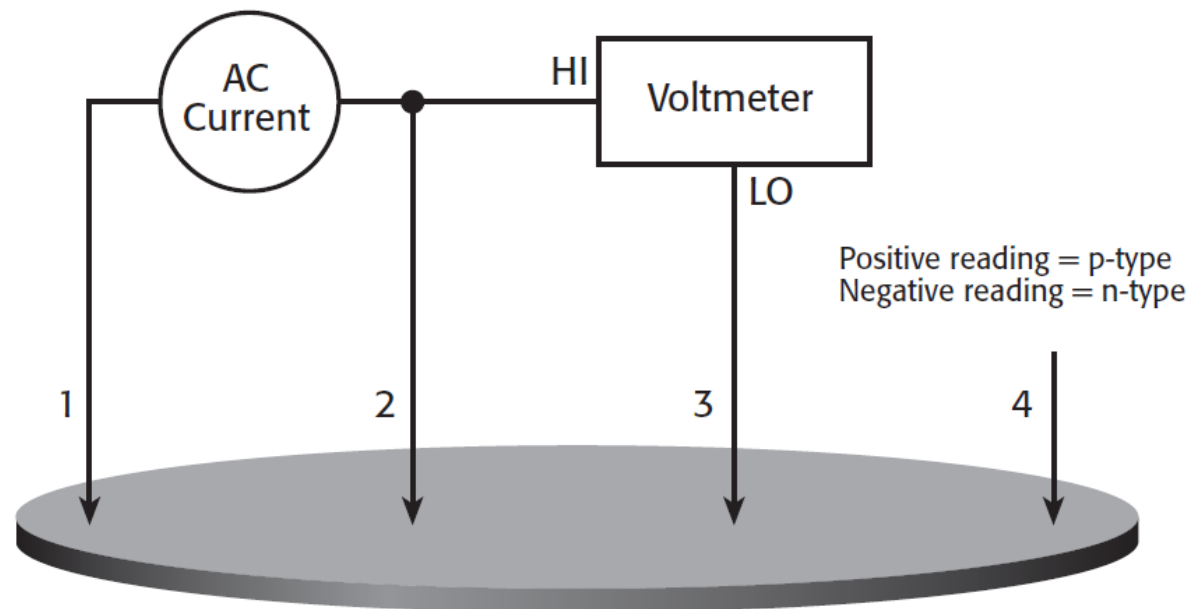
Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

Měření typu vodivosti

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

1. možnost (pro nízké koncentrace nosičů náboje)
využití Schottkyho přechodu mezi polovodičem a hrotem

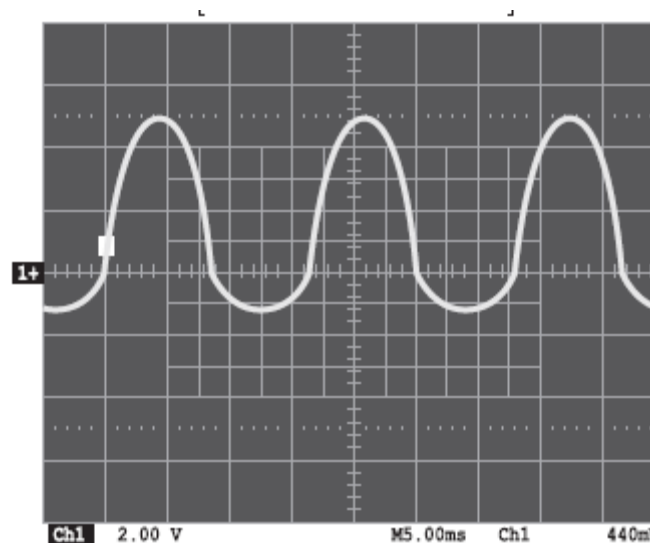
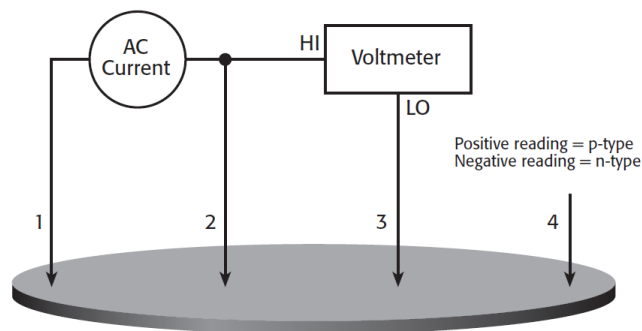


Měření typu vodivosti

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti (p × n)?

1. možnost (pro nízké koncentrace nosičů náboje)
využití Schottkyho přechodu mezi polovodičem a hrotem



*výstup z osciloskopu (dc voltmetr jej zprůměruje) pro p-typ
[Keithley application note]*

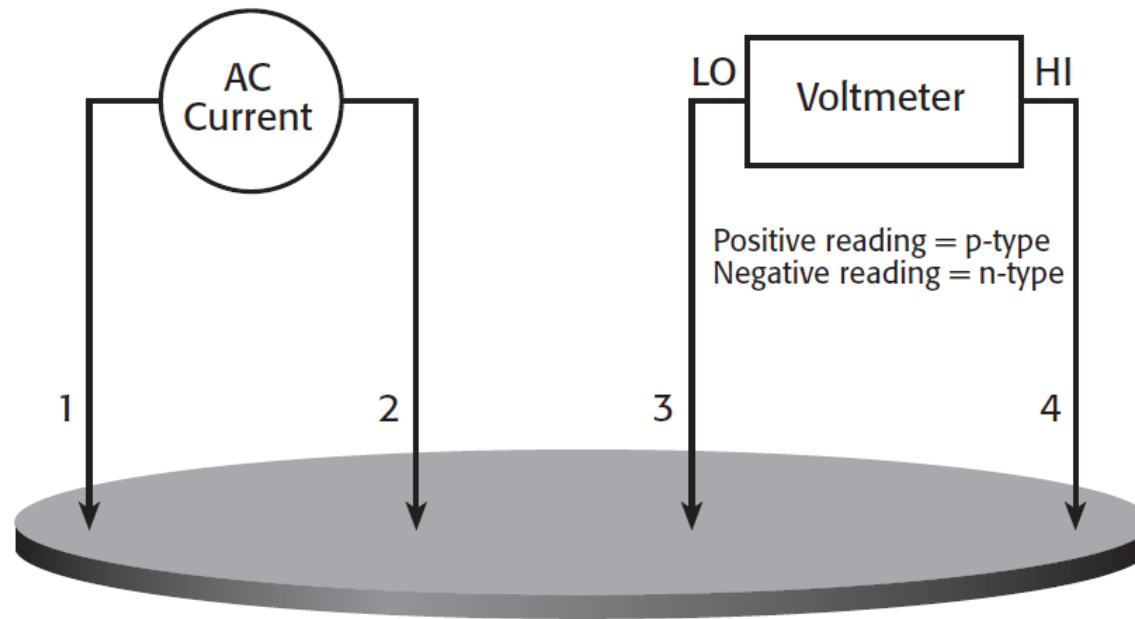
Měření typu vodivosti

Rezistivitu jde měřit pomocí čtyřbodové metody.

Jak stejný hardware využít pro zjištění typu vodivosti ($p \times n$)?

2. možnost (pro vysoké koncentrace nosičů náboje)

využití termoelektrického jevu (majoritní nosiče náboje se shromáždí v chladnější oblasti, podrobnosti v kapitole 12)



Transparentní vodivé oxidy

	vodivé	nevodivé
průhledné	poslední neprobrané: TCOs	jasné (vysoký E_g)
neprůhledné	jasné (nízký / nulový E_g)	viz výše (některé molecular solids)

Transparentní vodivé oxidy

Průhlednost díky dostatečně širokému zakázanému pásu (proto oxidy). Např. ZnO má E_g kolem 3.5 eV, In_2O_3 kolem 3.7 eV \Rightarrow obsahuje viditelné spektrum 1.5-3 eV, a přitom není zbytečně široký (což by komplikovalo účinné dopování).

Elektrická vodivost díky nenulovému obsahu volných nosičů náboje, za které zodpovídá

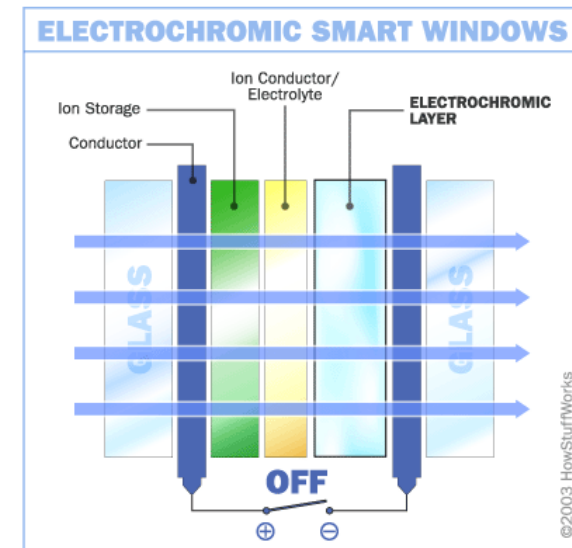
- dopování dalším prvkem ($\text{ZnO}:\text{Al}$, $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, atd.) - jako u Si (ale Si má úzký zakázaný pás 1.1 eV, tj. je neprůhledný)
- mírně podstechiometrické složení (někdy podpořeno obsahem vodíku) - "dopantem" jsou kyslíkové vakance (nebo intersticiální atomy kovu)

Typická rezistivita (při dostatečné průhlednosti) 10^{-3} - $10^{-4} \Omega\text{cm}$ (o 2 řády horší než vodiče jako Cu, ale pro mnoho aplikací stačí)

Transparentní vodivé oxidy

Užití (příklady)

- dotykové panely
- LEDs
- sluneční články (popsané níže) - nestačí že vyrobí energii, musíme ji také odvést pryč a sluneční článek přitom nestínit
- elektrochromická okna (popsaná výše; obrázek zde)
- atd. ... v zásadě tam kde potřebujeme průhlednou elektrodu



Transparentní vodivé oxidy

Stručné připomenutí z kapitoly 6: volné nosiče náboje jsou zodpovědné za příspěvek k celkové permitivitě

$$\epsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$$

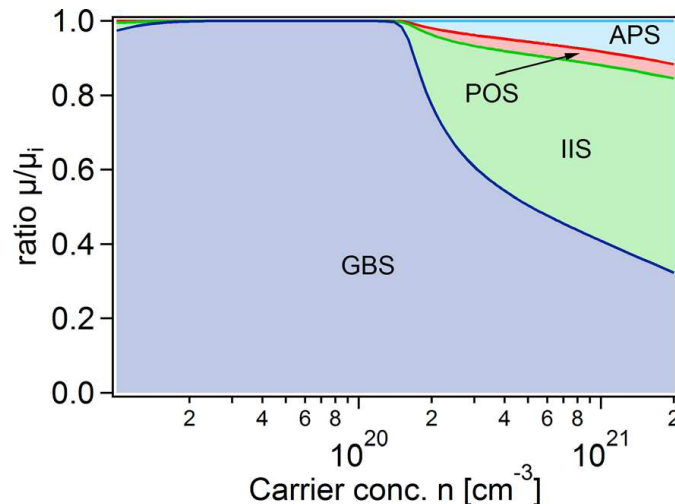
V NIR (a výše) ve jmenovateli dominuje člen $\tau^2 E^4 \Rightarrow$ při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) **je pro průhlednost lepší mít méně pohyblivějších nosičů náboje**

Pohyblivost volných nosičů náboje kazí zejména

- rozptyl na defektech, tzv. **ionized impurity scattering** (tyto defekty jsou ovšem zároveň zodpovědné za samotnou přítomnost nosičů náboje - viz poznámku o dopování výše)
- obtížný přechod přes / tunelování skrz hranice zrn (z hlediska elektronové struktury také druh defektu), tzv. **grain boundary scattering** nebo **grain barrier limited transport**

Transparentní vodivé oxidy

- rozptyl na defektech, tzv. **ionized impurity scattering** (tyto defekty jsou ovšem zároveň zodpovědné za samotnou přítomnost nosičů náboje - viz poznámku o dopování výše, proto jde o **dominantní proces při vysokém n**)
- obtížný přechod přes / tunelování skrz hranice zrn (z hlediska elektronové struktury také druh defektu), tzv. **grain boundary scattering - dominantní proces při nízkém n**



APS: acoustical mode phonon scattering

POS: optical mode phonon scattering

IIS: ionized impurity scattering

GBS: grain boundary scattering

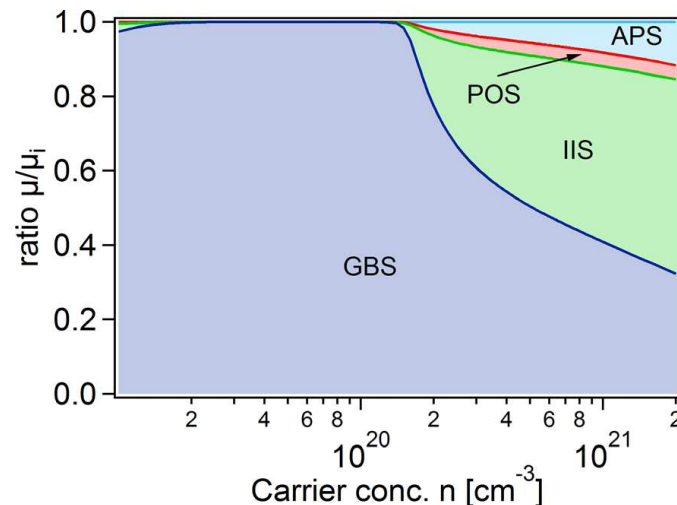
[A. Bikowski, J. Appl. Phys. 116, 143704 (2014)]

Transparentní vodivé oxidy

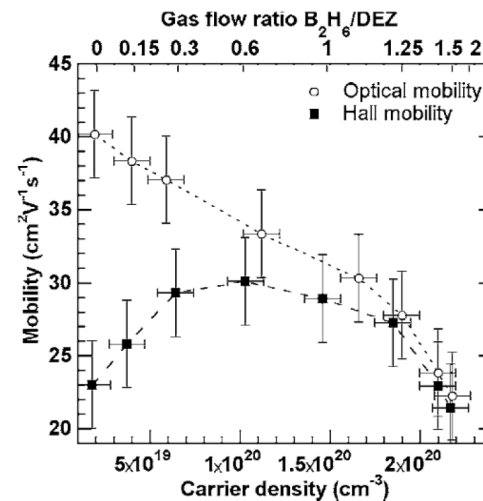
o 2 slidy výše $\epsilon_{\text{Drude}} = -\hbar^2 \sigma_{\text{dc}} / \epsilon_0 \cdot [(\tau E^2 - i\hbar E) / (\tau^2 E^4 + \hbar^2 E^2)]$

⇒ při fixní elektrické vodivosti (fixním součinu $n\tau$) **je pro průhlednost lepší mít méně pohyblivějších nosičů náboje**

Při pohlcování světla se GBS neprojevívá tolik jako při vedení proudu (elektrony jen oscilují uvnitř zrn, nemusí přecházet jejich hranice) ⇒ "optická" pohyblivost je vyšší než "elektrická"



[A. Bikowski, J. Appl. Phys. 116, 143704 (2014)]



[Steinhauser et al., Appl. Phys. Lett. 90, 142107 (2007)]

8) Kvantové výpočty

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

stručná verze - podrobněji v KFY/MPPL

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

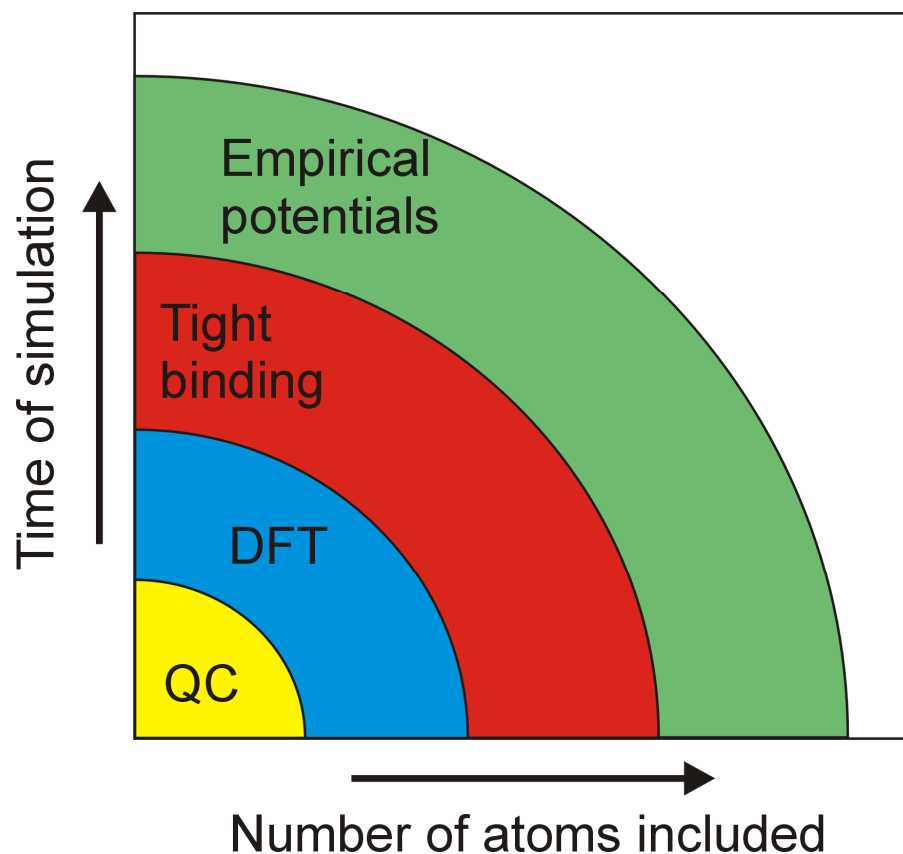
Motivace

a porovnání klasickými výpočty (empirickými potenciály)

- (1) Výpočet veličin diskutovaných v kapitolách 6-7
(přímý a nepřímý zakázaný pás, hustota a pohyblivost
nosičů náboje, lokalizace stavů, role jednotlivých prvků, ...)
pomocí EP z definice nemožné (tam jsou atomy kuličky)
- (2) Výpočet rozdílů energií pro různé struktury (např. stabilita
tuhých roztoků v kapitole 13) a různé deformace
(např. výpočet mechanických vlastností v kapitole 9)
pomocí EP v principu možné, ale nepříjemně nepřesné
- (3) Z energie plyne znalost gradientu energie neboli síly, tedy
schopnost sledovat časový vývoj - molekulární dynamika
(např. předpověď amorfních struktur v kapitole 16)
pomocí EP možné (příklady na konci kapitoly 4),
méně přesné ale rychlejší - volba podle druhu výpočtu

Metody popisu interakcí mezi atomy

(připomenutí z kapitoly 4)



Od nejrychlejších =
nejméně přesných

- **Empirické potenciály**
(kapitola 4)
- **Tight binding**
(zástupce metod které jsou od
rozšíření DFT na ústupu)
- **Density Functional Theory**
(kapitola 8)
- **Quantum Chemistry**
(Hartree-Fock, post Hartree Fock aj.;
ještě přesnější a pomalejší než DFT)

relevantní zejména pro třetí ze tří bodů na minulém slidu

Co všechno potřebujeme

(= co všechno je níže uvedeno
= co všechno musí být implementováno v softwaru)

- (1) Metodu umožňující výpočet vlnové funkce
(rovnice kde je vlnová funkce elektronů $\psi(\mathbf{r})$
a potenciál jader atomů $V(\mathbf{r})$ "jen jako písmenko")
- (2) Matematické vyjádření $\psi(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: hledání $\psi(\mathbf{r})$ pak znamená hledání jejich hodnot)
- (3) Matematické vyjádření $V(\mathbf{r})$ (vzorec obsahující "nějaké"
koeficienty: určení $V(\mathbf{r})$ pak znamená určení jejich hodnot)
- (4) Praktický způsob vizualizace získané vlnové funkce $\psi(\mathbf{r})$

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Existuje více metod jak najít základní stav (stav s minimální energií). Zde si ukážeme jednu z nich (tu v praxi nejčastější), další metody viz KFY/MPPL. Východiska:

- Půjde o elektrony (tj. **fermiony**)
- Půjde o **nerelativistickou bezčasovou** Schrödingerovu rovnici
- Lehké elektrony obíhají kolem nehybných těžkých jader (tj. jádra atomů jsou ve výpočtu přítomna jako zdroj Coulombické síly, ale jejich vlnovou funkcí se zabývat nemusíme): **Born-Oppenheimerova aproximace**
- Tak jako máme u atomu atomární orbitaly, zde budeme mít **molekulární orbitaly** (pojem se používá u molekul i u pevných látek) - stavy elektronů sdílených více atomy

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Při hledání základního stavu mohou rovnice obsahovat (a u vybrané metody skutečně obsahují):

- 1) **Kinetickou energii** elektronů
- 2) **Coulombickou energii** interakce elektronů a jader
- 3) **Coulombickou energii** interakce elektronů navzájem:
neuvažujeme interakci mezi elektrony majícími konkrétní souřadnice ("kuličkami"), ale mezi obláčky el. náboje (hustota obláčků odpovídá pravděpodobnosti výskytu elektronů): mean field approximation
- 4) **Exchange and correlation energy**: zajišťují započítání spinu, a skutečnosti že elektron neinteraguje sám se sebou (podrobnější definice až v KFY/MPPL)

Jak tedy zjistit mnohoelektronovou vlnovou funkci / el. strukturu

Získ N -elektronové vlnové funkce z N jednoelektronových funkcí pomocí (antisymetrického!) **Slaterova determinantu**

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{x}_1) & \psi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_1) \\ \psi_1(\mathbf{x}_2) & \psi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{x}_N) & \psi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \psi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

První ověření: přehození \mathbf{x}_i a $\mathbf{x}_j \Rightarrow$ změna znaménka

např. pro 2×2 : změna z $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2) - \psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1)]$
na $\frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_1(\mathbf{x}_2)\psi_2(\mathbf{x}_1) - \psi_1(\mathbf{x}_1)\psi_2(\mathbf{x}_2)]$

Druhé ověření: $\psi_i = \psi_j \Rightarrow$ dva sloupce determinantu stejné $\Rightarrow 0$

Density functional theory

Jiné (intuitivnější, ale pomalejší) metody **jsou wafefunction-based**: minimalizujeme energii, která je funkcí vlnové funkce Ψ_e

$$E^{opt} = \min_{\Psi} E[\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)]$$

3N-rozměrná úloha

Density functional theory (DFT) je density-based:

minimalizujeme energii, která je funkcí elektronové hustoty ρ_e (značí se též n_e), nebo hustot ρ_e^{\uparrow} a ρ_e^{\downarrow} u nespárovaných spinů

$$E^{opt} = \min_{\rho_e} E[\rho_e(\mathbf{r})] \text{ nebo } E[\rho_e^{\uparrow}(\mathbf{r}), \rho_e^{\downarrow}(\mathbf{r})]$$

3-rozměrná úloha

Density functional theory

Důvod proč vůbec smíme přejít od wavefunction-based k density-based metodě: **dva Hohenberg-Kohnovy teorémy**

- 1) elektronová hustota jednoznačně určuje všechny ostatní charakteristiky systému (včetně energie)
- 2) platí variační princip, tj. elektronová hustota vedoucí na nejnižší energii (\Leftrightarrow na nulovou derivaci energie) je elektronová hustota základního stavu

Nobelova cena (Walter Kohn) 1998

Pozitivem je kratší doba výpočtu (a její pomalejší růst s rostoucím počtem elektronů \Rightarrow popis větších systémů)

Negativem je že neznáme přesný tvar funkcionálu $E[\rho]$ (uvedený teorém říká že funkcionál existuje, ale ne jak vypadá)

Než přejdeme k rovnicím: atomic units

(též a.u. ... nezaměňovat s arbitrary units)

Motivace: přehlednější rovnice, přehlednější i/o programů

- klidová hmotnost elektronu $m_0 = 1$
- redukovaná Planckova konstanta $\hbar = 1$
- elementární náboj $e = 1$
- Coulombova konstanta $1/4\pi\epsilon_0 = 1$

Z toho plynoucí odvozené jednotky

- délka: Bohr, Bohrov poloměr 0.529177 \AA
- čas: 0.02419 fs
- energie: Hartree, Ha 27.211 eV
v praxi je častý také Rydberg, Ry $13.606 \text{ eV} = \text{Ha}/2$

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

Soustava N rovnic, propojených pomocí hustoty jediného el. oblaku $\rho_e(\mathbf{r})$: **Kohn-Sham equations** ("Schrödinger-like")

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

Po rozepsání Hamiltoniánu

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

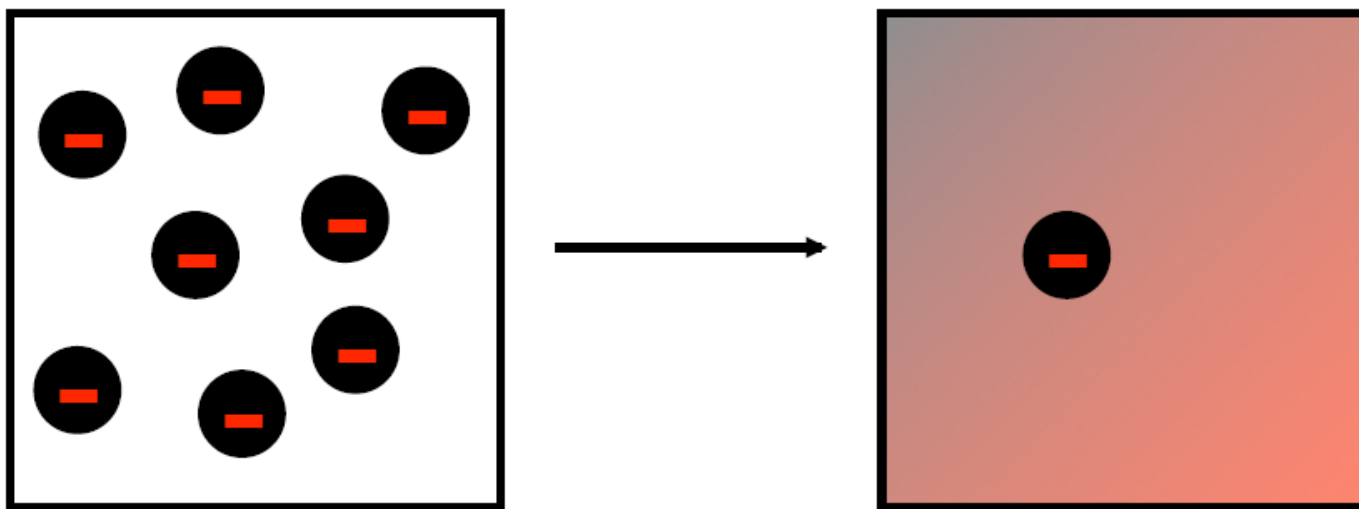
$-\frac{1}{2}\nabla^2$	Kinetická energie (v SI $-\hbar^2/2m_0\nabla^2$)
$V(\mathbf{r})$	Coulombická energie (interakce s jádry atomů)
$\int \rho_e(\mathbf{r}')/ \mathbf{r}-\mathbf{r}' d\mathbf{r}'$	Coulomická energie (interakce s jinými elektrony)
$\mu_{\text{xc}}[\rho_e(\mathbf{r})]$	Exchange and correlation (xc) functional (též xc potential: derivace xc energie podle ρ_e)

DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým)



DFT - Kohn-Shamovy rovnice

$$\hat{H}^{\text{KS}}\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r})$$

- Striktně vzato jde o rovnice popisující fiktivní systém neinteragujících elektronů (interagují s oblakem náboje který z nich všech vzešel, ale nikoliv explicitně jeden s druhým), mající stejnou elektronovou hustotu $\rho_e(\mathbf{r})$ jako reálný systém
- Hohenberg-Kohn teorémy nám povolují věřit celkové energii systému, zatímco jednoelektronové vlnové funkce ψ_i (**Kohn-Sham orbitals**) ani energie jednotlivých orbitalů ε_i "oficiálně" nemají fyzikální význam (resp. neexistuje rigorózní matematický důkaz že mají)
- V praxi však orbitaly ψ_i i trendy plynoucí z energií ε_i "**vycházejí rozumě**"

DFT - Exchange-correlation functional

V KS Hamiltoniánu $-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r}))$ známe první 3 členy přesně, μ_{xc} vyžaduje aproximaci. Stručně zde, podrobněji viz KFY/MPPL.

- 1) μ_{xc} závisí pouze na elektronové hustotě v daném bodě: local density approximation, **LDA**
- 2) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě a na její derivaci (gradientu): generalized gradient approx., **GGA**
- 3) μ_{xc} závisí na elektronové hustotě v daném bodě, na její první derivaci a druhé derivaci: **meta-GGA**
- 4) Paralelně k bodům 1-3: v případě nespárovaných spinů je nutno uvažovat zvlášť závislost na hustotě elektronů se spinem nahoru a se spinem dolů: místo local density approximation, LDA, máme local spin density, **LSD**

Reprezentace vlnové funkce

(motivace)

Máme tedy soustavu jednoelektronových KS rovnic

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \int \rho_e(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| d\mathbf{r}' + \mu_{xc}(\rho_e(\mathbf{r})) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r})$$

Rovnice napsat je mnohem jednodušší než rovnice vyřešit

Vlnové funkce ψ dosud vystupovaly v rovnicích bez bližší specifikace. Pro účely řešení uvedené soustavy rovnic je nutné dát ψ nějaký analytický tvar, rozvinout je v nějaké bázi funkcí f_j :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_j c_j f_j(\mathbf{r})$$

Hledání ψ pak znamená hledání hodnot koeficientů c_j

Možností jaké funkce f_j (jaký basis set) zvolit je mnoho, v periodickém systému (simulační buňka s periodickými okrajovými podmínkami) jde často o rovinné vlny - viz níže.

Reprezentace vlnové funkce

(konkrétně v případě periodického systému)

Z **Blochovy věty** (kapitola 6) plyne možnost (nikoliv povinnost! - jde to i jinak) reprezentace ve formě lineární kombinace rovinných vln ("rozklad na sinusoidy")

$$\psi_{n,k}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,k}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}$$

Výpočet vlnové funkce = výpočet hodnot $c_{n,k}$

Rovinných vln připadajících v úvahu je nekonečně mnoho.

Musíme z nich vybrat konečnou množinu, tj. zvolit

- (1) jak hustě budou body definované vektory \mathbf{k} (k-points) rozesety v 1. Brillouinově zóně
(udává "horní hranici vlnových délek sinusoid")
- (2) jaká bude nejdelší přípustná délka vektoru \mathbf{G}
(udává "dolní hranici vlnových délek sinusoid")

Podrobnosti výběru té konečné množiny níže

k points - jaké vybrat

Vybrané k-points se udávají v jednotkách $2\pi/a_{1-3}$, od $-1/2$ od $1/2$

1. možnost: manuální výběr významných k-points

- nejdůležitější je Γ -point 0,0,0
- další mohou záviset na krystalové soustavě apod.

2. možnost (v praxi častější): Monkhorst-Pack grid (mesh)

- např. grid "2 2 2" (8×)
- např. grid "3 3 3" (14×)

0	0	0
1/2	0	0
0	1/2	0
0	0	1/2
1/2	1/2	0
1/2	0	1/2
0	1/2	1/2
1/2	1/2	1/2

0	0	0	1/3	-1/3	0
1/3	0	0	1/3	0	-1/3
0	1/3	0	0	1/3	-1/3
0	0	1/3	1/3	1/3	-1/3
1/3	1/3	0	1/3	-1/3	1/3
1/3	0	1/3	-1/3	1/3	1/3
0	1/3	1/3			
1/3	1/3	1/3			

k a $-k$ jsou vždy ekvivalentní (výše je proto vždy jen jeden)

další podmnožiny k-points mohou být ekvivalentní kvůli symetrii konkrétních krystalových soustav

Jednotlivým k-points můžeme přiřadit různou váhu

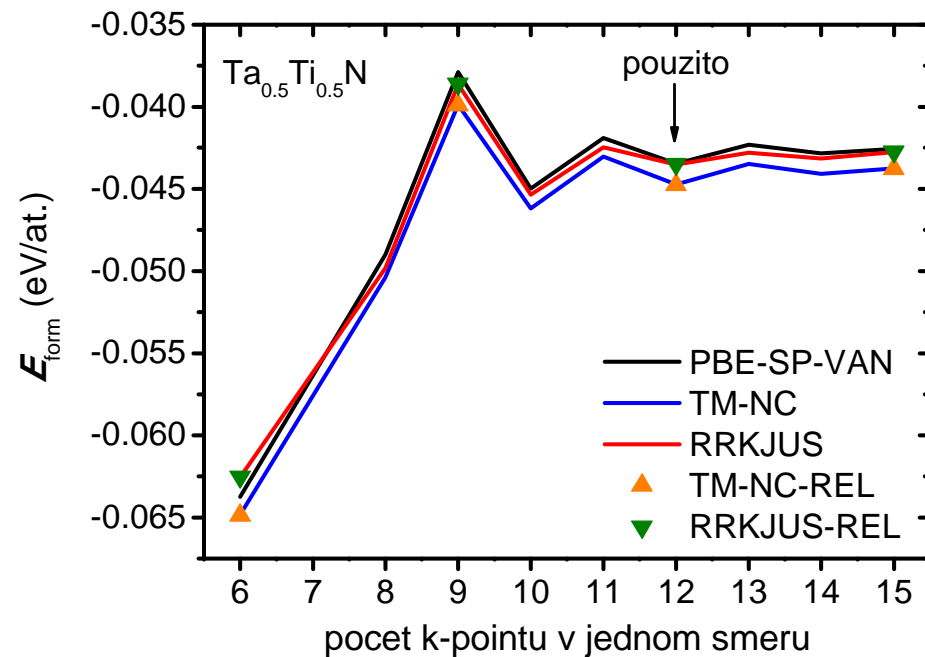
k-points - příklad konvergence

Formovací energie tuhého roztoku $\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}$
($E_{\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{N}} - 0.5 \times E_{\text{TiN}} - 0.5 \times E_{\text{TaN}}$)

Směrem doprava roste

- přesnost

- ale i doba výpočtu



[z diplomové práce V. Petrmana]

Vektory \mathbf{G} (energy cutoff)

Opačná situace než u vektorů \mathbf{k} : zde známe minimální délku vektorů \mathbf{G} (danou primitivními vektory reciproké mříže) a určujeme jakou jejich maximální délku použijeme.

Opět **kompromis mezi přesností a rychlostí** (u k-pointů je významný pro krystalické materiály, tento je významný vždy).

V Hamiltoniánu jsme měli člen odpovídající kinetické energii:

$$-\hbar^2/2m_0 \nabla^2 \text{ v SI units (} -\frac{1}{2}\nabla^2 \text{ v atomic units)}$$

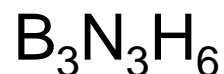
Zavádíme proto kinetickou energii rovinné vlny $e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}$:

$$\hbar^2/2m_0 (\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \text{ v SI units (} \frac{1}{2}(\mathbf{k}+\mathbf{G})^2 \text{ v atomic units)}$$

V praxi se neudává maximální délka vektorů \mathbf{G} , ale rovnou maximální hodnota této energie: **energy cutoff**
(typicky stovky eV, resp. desítky Ha nebo Ry)

Energy cutoff - příklad konvergence

Jednoduchá molekula

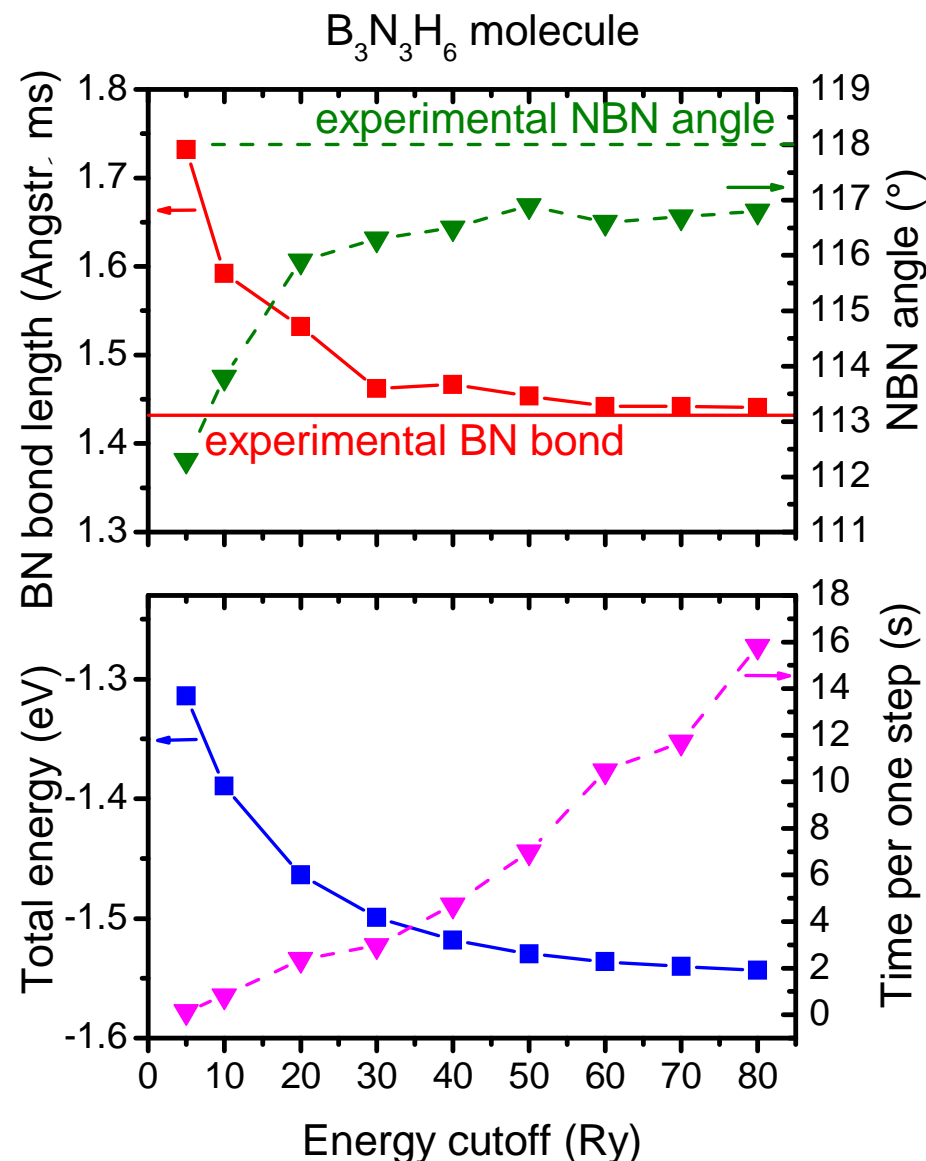


"kde víme jak to má vyjít"

Směrem doprava
rostoucí přesnost

- délek vazeb
- úhlů mezi vazbami
- celkové energie

Rostoucí doba výpočtu



Příklad nutné přesnosti energií

Výpočet

Spočítaná energie α -Al ₂ O ₃	1133.3904 eV/at.
Spočítaná energie γ -Al ₂ O ₃	1133.3466 eV/at.
Rozdíl až v šesté platné číslici	0.044 eV/at.

Experiment

$$21.7 \text{ kJ/mol} = \mathbf{0.045 \text{ eV/at.}}$$

[S. Zuzjakova et al., Ceram. Int. 41, 6020 (2015)]

⇒ "funguje to", ale potřebujeme výsledky na 7-8 platných číslic (rozdíl energií naštěstí konverguje lépe než samotné energie - dost chyb se vyruší)

Co vlastně reprezentuje $V(r)$

Připomeňme $\hat{H}^{\text{KS}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) + \int \rho_e(\mathbf{r}')/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|d\mathbf{r}' + \mu_{\text{xc}}(\rho_e(r))$

Pokud popíšeme kvantově (Kohn-Sham equations) všechny elektrony, reprezentuje $V(r)$ **vliv jader**.

Doba výpočtu však roste s počtem kvantově popsaných elektronů (téměř $t \sim N^3$). Praktičtější je proto

- předpokládat že vnitřní (nevalenční) elektrony jsou zamrznuté ve stejných stavech jako v izolovaném atomu
- popsat kvantově (Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony

$V(r)$ pak reprezentuje **vliv "iontů"** (jader + nevalenčních el.)

Přechodové kovy: pro dostatečnou přesnost je nutné popsat kvantově i jednu slupku pod valenčními elektrony (semicore electrons, např. u Ti nejen 3d².4s², ale i 3s².3p⁶).

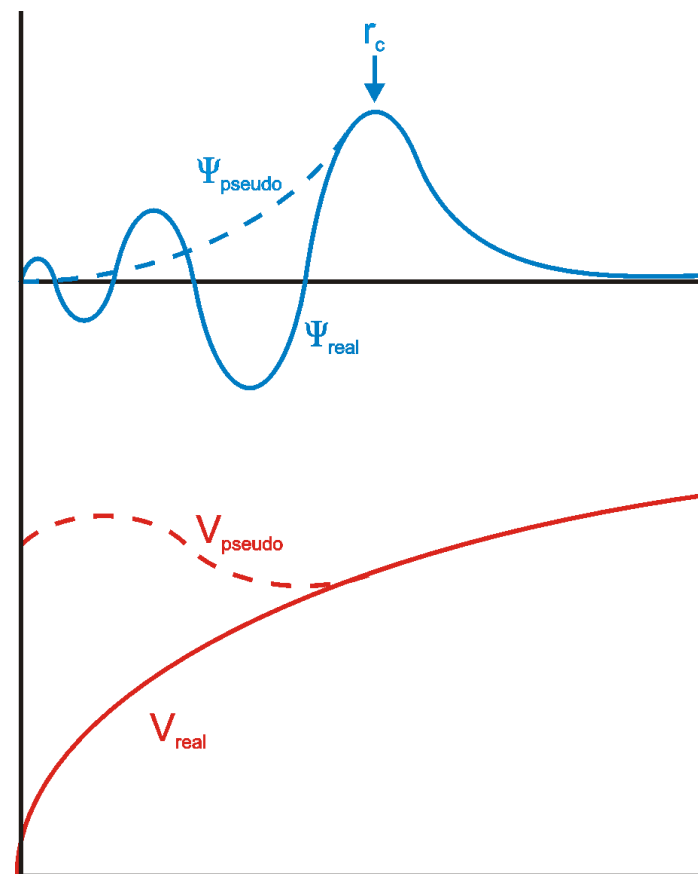
Náhrada $V(r)$ pseudopotenciály

Jak uvedeno výše: pokud v zájmu rychlosti výpočtu popíšeme kvantově (viz Kohn-Sham eq.) jen valenční elektrony, reprezentuje $V(r)$ interakci s jádrem + vnitřními (nevalenčními) elektrony. **Má o to složitější průběh.**

Pro zjednodušení a zrychlení se používají **pseudopotenciály**.

Oproti skutečným potenciálům se ignorují vysokofrekvenční změny $\psi(r)$ blízko jádra atomu (blíže než r_c - viz obrázek)

Opět: více podrobností viz KFY/MPPL



Software - ab-initio výpočty

Komerční

- **VASP** (www.vasp.at)
- Gaussian (www.gaussian.com)
- GAMESS (www.cfs.dl.ac.uk)
- Crystal (www.chimifm.unito.it/teorica/crystal)

Zdarma

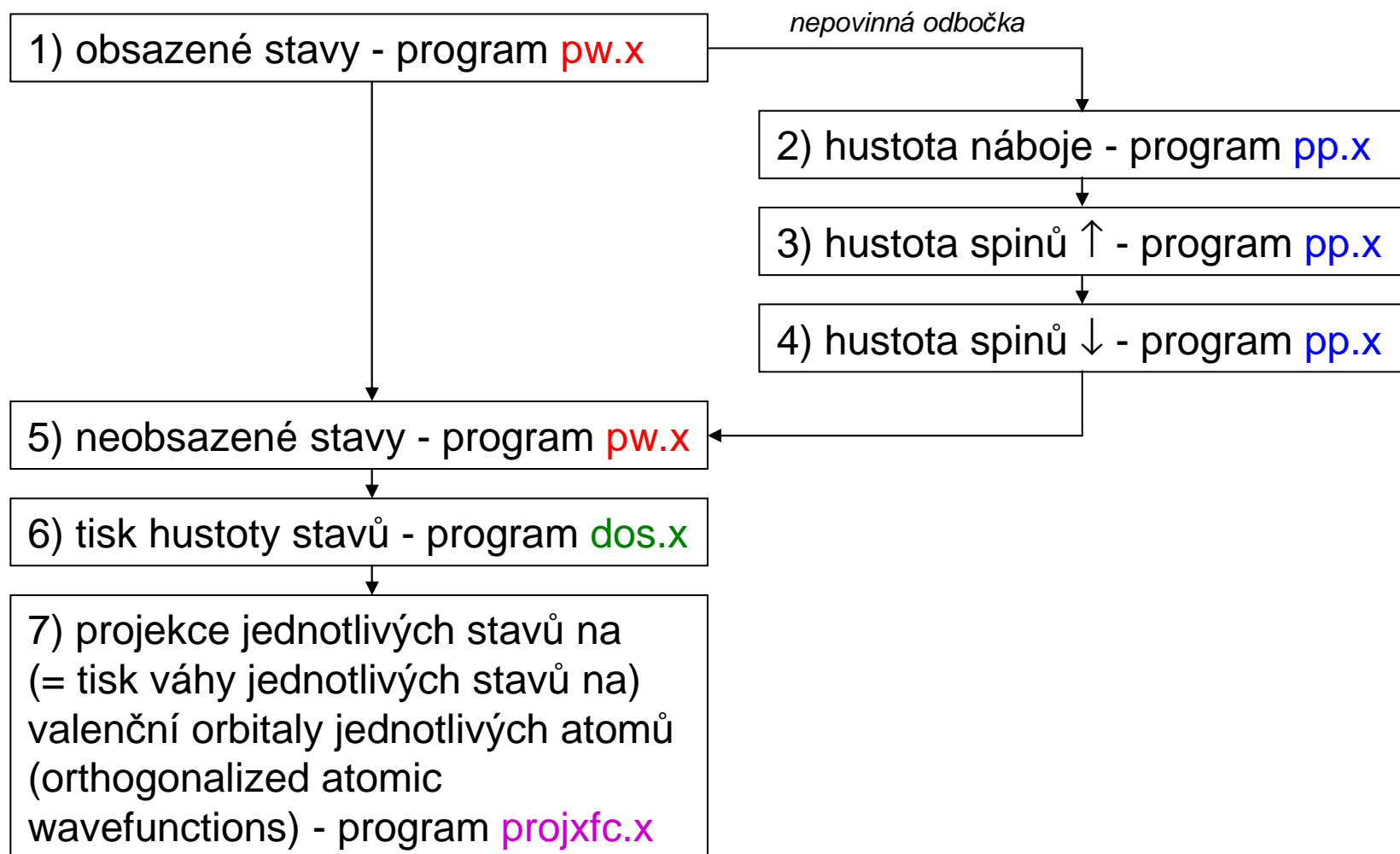
- **ESPRESSO** (www.quantum-espresso.org / www.pwscf.org)
- CPMD (www.cpmd.org)
- ABINIT (www.abinit.org)

Něco je implementováno prakticky všude
(DFT, výpočet základního stavu)

Něco je implementováno jen někde
(Hartree-Fock a další metody, popis ψ pomocí rovinných vln a k-points, molekulární dynamika, vizualizace ψ)

Výpočet elektronové struktury

vstupní soubory balíku Quantum Espresso



9) Mechanické vlastnosti

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Elastic tensor, strain tensor

Hookův zákon

- skalární (středoškolský) tvar
- tenzorový (realistický) tvar
popř. pro jednotlivé složky

$$F = k_{\text{tuhost}} \cdot x, \text{ apod.}$$

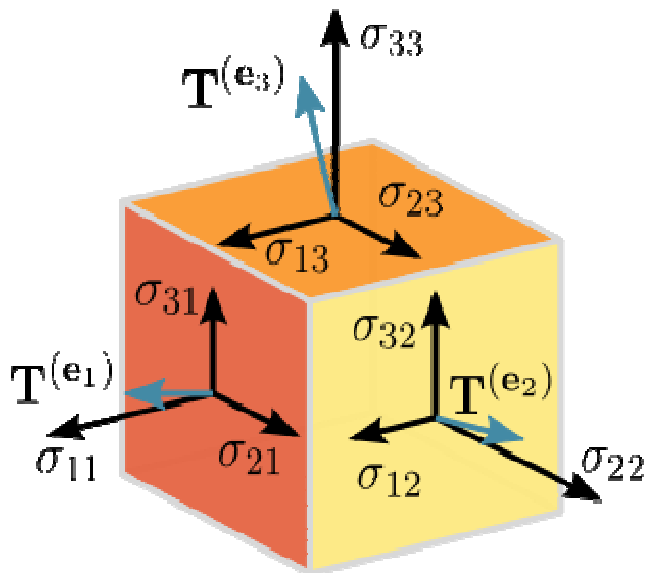
$$[\sigma] = [\mathbf{C}] \cdot [\varepsilon]$$

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1-3)$$

Stress tensor

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

popř. $\sigma_{11} = \sigma_{xx}$, atd.
 $\sigma_{12} = \tau_{xy}$, atd.



Elastic tensor, strain tensor

Hookův zákon

- skalární (středoškolský) tvar

$$F = k_{\text{tuhost}} \cdot x, \text{ apod.}$$

- tenzorový (realistický) tvar

$$[\sigma] = [\mathbf{C}] \cdot [\varepsilon]$$

popř. pro jednotlivé složky

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl} \quad (i, j, k, l = 1-3)$$

Stress tensor

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

popř. $\sigma_{11} = \sigma_{xx}$, atd.

$\sigma_{12} = \tau_{xy}$, atd.

Stiffness tensor

$$C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl} \quad \text{popř. } S_{ijkl} = C_{ijkl}^{-1}$$

Strain tensor

$$\epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{bmatrix}$$

$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (du_i/dx_j + du_j/dx_i)$
kde \mathbf{u} je vektor posunutí

Elastic tensor, strain tensor

Stiffness tensor $C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$

Pokud jde o rozdíl mezi (n-rozměrnou) maticí a tenzorem: není to totéž. Tenzor je objekt který má (kterému pravidla pro jeho transformaci mezi souřadnými soustavami dávají) geometrický význam (viz 1D vektor). Pro fixní souřadnou soustavu však můžeme tenzor zapsat pomocí matice celkem bezpečně.

Mimochodem: že je řeč o tenzorech není divu - právě pro účely této oblasti (lat. *tensio* = napětí) byl tenzorový počet původně zaveden (Voigt, 1898)



Elastic tensor, strain tensor

Díky symetriím ($ij = ji$, $kl = lk$, $ijkl = klij$) lze zápis zjednodušit
Voigtovou notací $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$

\Rightarrow Hookův zákon $\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$

přejde na $\sigma_i = C_{ij} \cdot \varepsilon_j$ (ε_j se také značí e_j)

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad [\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

$$[C] = \begin{bmatrix} c_{1111} & c_{1122} & c_{1133} & c_{1123} & c_{1131} & c_{1112} \\ c_{2211} & c_{2222} & c_{2233} & c_{2223} & c_{2231} & c_{2212} \\ c_{3311} & c_{3322} & c_{3333} & c_{3323} & c_{3331} & c_{3312} \\ c_{2311} & c_{2322} & c_{2333} & c_{2323} & c_{2331} & c_{2312} \\ c_{3111} & c_{3122} & c_{3133} & c_{3123} & c_{3131} & c_{3112} \\ c_{1211} & c_{1222} & c_{1233} & c_{1223} & c_{1231} & c_{1212} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Elastic tensor, strain tensor

Díky symetriím ($ij = ji$, $kl = lk$, $ijkl = klij$) lze zápis zjednodušit
Voigtovou notací $11 \rightarrow 1$, $22 \rightarrow 2$, $33 \rightarrow 3$, $23 \rightarrow 4$, $13 \rightarrow 5$, $12 \rightarrow 6$

\Rightarrow Hookův zákon $\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$

přejde na $\sigma_i = C_{ij} \cdot \varepsilon_j$ (ε_j se také značí e_j)

definice $C_{ijkl} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}$

přejde na $C_{ij} = \partial^2(E/V_0)/\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j$

\Rightarrow deformační energie $\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j$
(využito níže)

Elastic tensor, strain tensor

Pozor na fyzikální význam, zejména faktor '2' u ε_{23} , ε_{13} a ε_{12}

Z matematického hlediska:

v sumách $\sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \varepsilon_{kl}$ vystupoval zvlášť ε_{kl} a zvlášť ε_{lk} , nyní musí totéž zajistit 1 člen

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Z fyzikálního hlediska:

- $du_1/dx_2 + du_2/dx_1$ reprezentuje změnu úhlu mezi původně kolmými vektory (smykový úhel)

$$\gamma_{12} = \arctg (du_1/dx_2) + \arctg (du_2/dx_1) ,$$

- pro malé úhly ($\tg \alpha = \alpha$ [rad.]) platí

$$\gamma_{12} = du_1/dx_2 + du_2/dx_1 ,$$

ε_{12} definovaný jako $= 1/2 (du_1/dx_2 + du_2/dx_1)$ proto odpovídá polovině smykového úhlu $\gamma_{12} = \varepsilon_6$

Elastic tensor, strain tensor

Pozor na fyzikální význam, zejména faktor '2' u ϵ_{23} , ϵ_{13} a ϵ_{12}

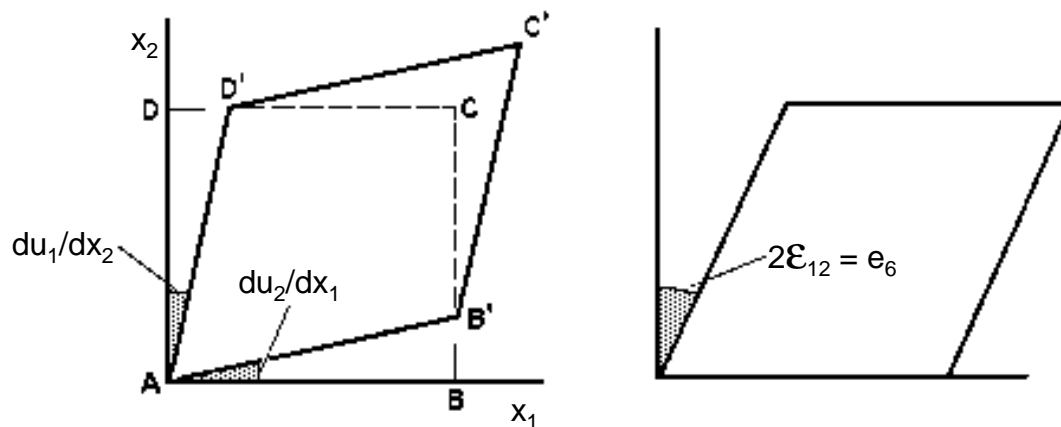
Z matematického hlediska:

v sumách $\sum_k \sum_l C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl}$ vystupoval zvlášť ϵ_{kl} a zvlášť ϵ_{lk} , nyní musí totéž zajistit 1 člen

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Z fyzikálního hlediska:

- $du_1/dx_2 + du_2/dx_1$ reprezentuje změnu úhlu mezi původně kolmými vektory (smykový úhel)



Počet nezávislých složek C_{ij}

Obecně **21**

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}$$

Orthotropic system max. **9**

(3 kolmé roviny symetrie: cubic,
hexagonal, orthorhombic, část tetragonal)

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}$$

Různé krystalové mřížky **3-21** (viz příští slide)

Izotropní systém **2**

(amorfni na atomární škále;
polykrystalický na makroškále)

$$\frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 & 0 & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (1-2\nu)/2 \end{bmatrix}$$

$$= \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) \end{bmatrix}^{-1}$$

Počet nezávislých složek C_{ij}

Podle symetrie krystalu (crystal system)

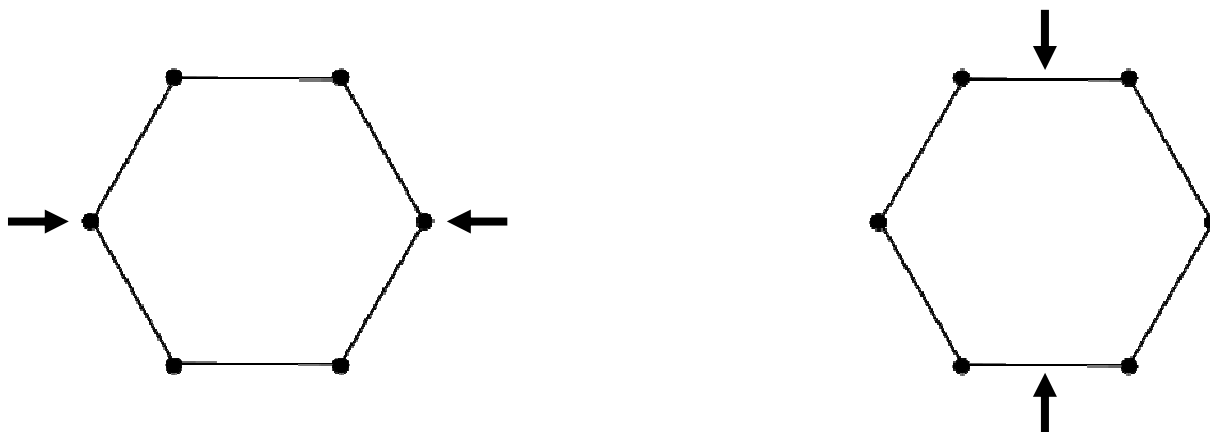
Triclinic		21	
Monoclinic		13	
Orthorhombic		9	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66})$
Tetragonal 4/m	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{33}, C_{44}, C_{66})$
Tetragonal 4/mmm	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66})$
Trigonal $\bar{3}$	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44})$
Trigonal $\bar{3}m$	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44})$
Hexagonal		5	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44})$
Cubic		3	(C_{11}, C_{12}, C_{44})

Tetragonal, trigonal: závislost na Laue class (hexagonal a cubic system se také dělí na dvě, ale tam to podobu C_{ij} neovlivňuje)

Počet nezávislých složek C_{ij}

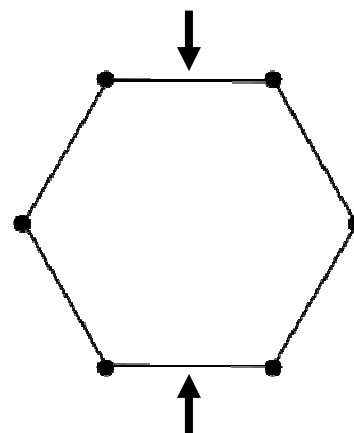
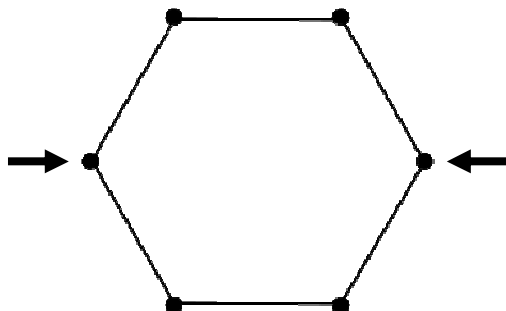
Trigonal $\bar{3}$	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44})$
Trigonal $\bar{3}m$	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44})$
Hexagonal		5	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44})$

Některé crystal systems mají trojčetnou nebo i šestičetnou rotační osu kolmou na rovinu $(x,y) = (1,2)$ (nemluvě o cubic a tetragonal které ji mají jinde). Opravdu platí $C_{11} = C_{12}$ i přesto že příslušná namáhání ekvivalentně nevypadají?



Počet nezávislých složek C_{ij}

Trigonal $\bar{3}$	$(hkl \neq khl)$	7	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{15}, C_{33}, C_{44})$
Trigonal $\bar{3}m$	$(hkl = khl)$	6	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{14}, C_{33}, C_{44})$
Hexagonal		5	$(C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44})$



Matematik: je-li tenzor 2. řádu invariantní vůči rotaci o $<180^\circ$, je invariantní vůči rotaci o jakýkoliv úhel kolem stejné osy

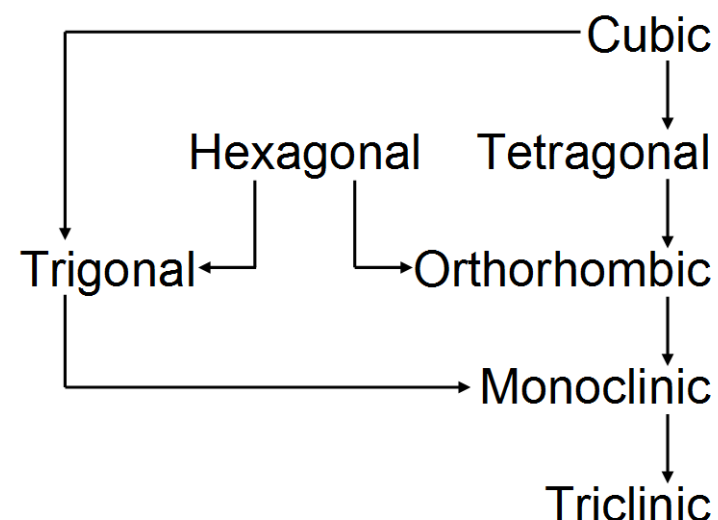
Fyzik: invariantnost C_{ij} vůči rotaci o 120° (hexagonal, trigonal) proto vede na invariantnost vůči rotaci o 90° ($C_{11} = C_{22}$), přestože geometricky směry '1' a '2' rovnocenné nejsou

Počet nezávislých složek C_{ij}

Podle symetrie krystalu (crystal system)

Triclinic		21
Monoclinic		13
Orthorhombic		9
Tetragonal 4/m	$(hkl \neq khl)$	7
Tetragonal 4/mmm	$(hkl = khl)$	6
Trigonal $\bar{3}$	$(hkl \neq khl)$	7
Trigonal $\bar{3}m$	$(hkl = khl)$	6
Hexagonal		5
Cubic		3

Viz též hierarchie
krystalových soustav
v úvodní kapitole

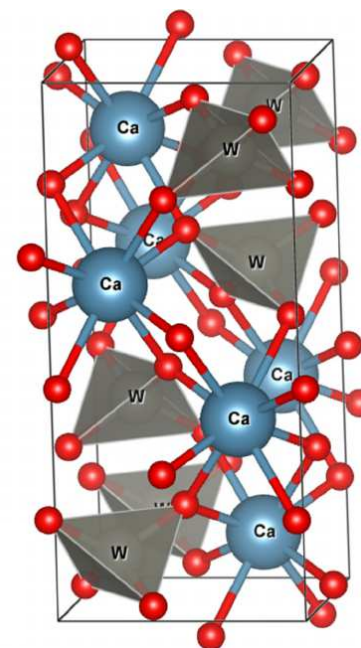


Počet nezávislých složek C_{ij}

Tetragonal 4/m $(hkl \neq khl)$ 7 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{16}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$)

Tetragonal 4/mmm $(hkl = khl)$ 6 ($C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66}$)

Příklad relativně nesymetrické struktury
která je sice tetragonální, ale nemá tři
kolmé roviny symetrie \Leftrightarrow má 7, nikoliv 6,
nezávislých složek C_{ij} : **Scheelite** CaWO_4
(point group 4/m, space group $I4_1/a$
 \Rightarrow jen jedna rovina kluzu)



Počet nezávislých složek C_{ij}

Cubic

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{12} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{11} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{44} \end{pmatrix}$$

Trigonal 6

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

Hexagonal,
Tetragonal 6

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Trigonal 7

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ \cdot & \cdot & & C_{44} & & -C_{15} \\ \cdot & \cdot & & & C_{44} & C_{14} \\ \cdot & \cdot & & & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$$

Tetragonal 7

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & C_{16} & \\ \cdot & C_{11} & C_{13} & & -C_{16} & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{44} & \\ \cdot & \cdot & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Orthorhombic

$$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ \cdot & C_{22} & C_{23} & & & \\ \cdot & \cdot & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & & \\ & & & & C_{55} & \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix}$$

Hexagonal a Trigonal: $C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2$

Elastické moduly

Izotropní materiál: 4 nejpodstatnější moduly

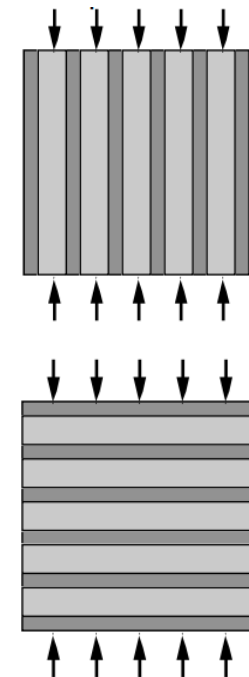
- 1) Modul tuhosti (bulk modulus) B
- 2) Střihový modul (shear modulus) G
- 3) Youngův modul $E = 9BG/(3B+G)$
- 4) Poissonovo číslo $\nu = (3B-2G)/(6B+2G)$

Jen dva moduly jsou nezávislé, ostatní lze dopočítat:

$$E = 9BG/(3B+G) = 2G(1+\nu) = 3B(1-2\nu)$$

Neizotropní materiál, všude stejný strain: **Voigt**
(průměrujeme C_{ij} přes všechny orientace),
pro polykryst. mat. je B_{Voigt} i G_{Voigt} horní mez B a G

Neizotropní materiál, všude stejný stress: **Reuss**
(průměrujeme $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$ přes všechny orientace),
pro polykryst. mat. je B_{Reuss} i G_{Reuss} dolní mez B a G



Vztah mezi $[C]$ a elastickými moduly

výchozí formát

Voigt (průměrujeme C_{ij}):

$$A = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3, \quad B = (C_{23} + C_{13} + C_{12})/3, \quad C = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$$



$$B_{\text{Voigt}} = (A + 2B)/3$$

např. pro cubic $(C_{11} + 2C_{12})/3$

$$G_{\text{Voigt}} = (A - B + 3C)/5$$

např. pro cubic $(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5$

Reuss (průměrujeme $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$):

$$A' = (S_{11} + S_{22} + S_{33})/3, \quad B' = (S_{23} + S_{13} + S_{12})/3, \quad C' = (S_{44} + S_{55} + S_{66})/3$$



$$B_{\text{Reuss}} = 1/(3[A' + 2B'])$$

např. pro cubic $(C_{11} + 2C_{12})/3$

$$G_{\text{Reuss}} = 5/(4[A' - B'] + 3C')$$

např. pro cubic $5/(4/[C_{11} - C_{12}] + 3/C_{44})$

Vztah mezi $[C]$ a elastickými moduly

zjednodušení díky symetriím některých crystal systems

$$A = (C_{11} + C_{22} + C_{33})/3, B = (C_{23} + C_{13} + C_{12})/3, C = (C_{44} + C_{55} + C_{66})/3$$

$$A' = (S_{11} + S_{22} + S_{33})/3, B' = (S_{23} + S_{13} + S_{12})/3, C' = (S_{44} + S_{55} + S_{66})/3$$

Vzorce využívají 9 (ne všech 21) komp. C_{ij} a S_{ij} . Nezávislých je někdy ještě méně (cubic 3, trigonal a hexagonal 5, tetragonal 6)

Tetragonal se 6×7 komponentami C_{ij} : rozdíl v komponentě

C_{16} která na minulém slidu explicitně nevystupuje

\Rightarrow totožné vzorce pro Voigtovy limity v závislosti na C_{ij}

\Rightarrow totožné vzorce pro Reussovy limity v závislosti na S_{ij}

Trigonal se 6×7 komponentami C_{ij} (a hexagonal): rozdíl v C_{15}

(a C_{14}) která na minulém slidu nevystupuje \Rightarrow totožné vzorce

Orthorhombic, monoclinic a triclinic: všech 9 komponent C_{ij}

z minulého slidu mají nezávislé \Rightarrow totožné vzorce

Vztah mezi $[C]$ a elastickými moduly

zjednodušení díky symetriím některých crystal systems

Tetragonal se 6×7 komponentami C_{ij}

Trigonal se 6×7 komponentami C_{ij} (a hexagonal)

Orthorhombic, monoclinic a triclinic

⇒ totožné vzorce pro Voigtovy limity v závislosti na C_{ij}

⇒ **totožné vzorce pro Reusovy limity v závislosti na S_{ij}**

Některé komponenty C_{ij} , např. C_{14} pro trigonal, sice nevystupují ve Voigtových vzorcích, ale jsou skryty ve výpočtu $S_{ij} = C_{ij}^{-1}$

⇒ **odlišné vzorce pro Reusovy limity v závislosti na C_{ij}** ,
tam se rozdíl mezi uvedenými krystaly projeví
(některé z nich viz následující dva slidy)

Vztah mezi [C] a elastickými moduly

uživatelský formát (pro vybrané crystal systems)

$B_{\text{Voigt}} =$

$$(C_{11} + 2C_{12})/3$$

[cubic]

$$(2C_{11} + 2C_{12} + C_{33} + 4C_{13})/9$$

[hexagonal, trigonal, tetragonal]

$B_{\text{Reuss}} =$

$$(C_{11} + 2C_{12})/3$$

[cubic]

$$c^2/M$$

[hexagonal, trigonal, tetragonal]

kde

$$c^2 = (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 \text{ a } M = C_{11} + C_{12} + 2C_{33} - 4C_{13}$$

(v některých zdrojích c místo c^2)

Vztah mezi [C] a elastickými moduly

uživatelský formát (pro vybrané crystal systems)

$G_{\text{Voigt}} =$

$$(C_{11}-C_{12}+3C_{44})/5$$

[cubic]

$$(M+12C_{44}+12C_{66})/30$$

[hexagonal, trigonal] kde $C_{66} = (C_{11}-C_{12})/2$

$$(7C_{11}-5C_{12}-4C_{13}+2C_{33}+12C_{44})/30$$

[hexagonal, trigonal] po dosazení za M a C_{66}

$$(M+3C_{11}-3C_{12}+12C_{44}+6C_{66})/30$$

[tetragonal]

$G_{\text{Reuss}} =$

$$5/(4/[C_{11}-C_{12}]+3/C_{44})$$

[cubic]

$$5c^2 C_{44} C_{66} / (6B_{\text{Voigt}} C_{44} C_{66} + 2c^2 [C_{44} + C_{66}])$$

[hexagonal]

$$5c^2 (C_{44} C_{66} - C_{14}^2) / (6B_{\text{Voigt}} [C_{44} C_{66} - C_{14}^2] + 2c^2 [C_{44} + C_{66}])$$

[trigonal 6]

$$5c^2 (C_{44} C_{66} - C_{14}^2 - C_{15}^2) / (6B_{\text{Voigt}} [C_{44} C_{66} - C_{14}^2 - C_{15}^2] + 2c^2 [C_{44} + C_{66}])$$

[trigonal 7]

$$5/(6B_{\text{Voigt}}/c^2 + 2/[C_{11}-C_{12}] + 2/C_{44} + 1/C_{66})$$

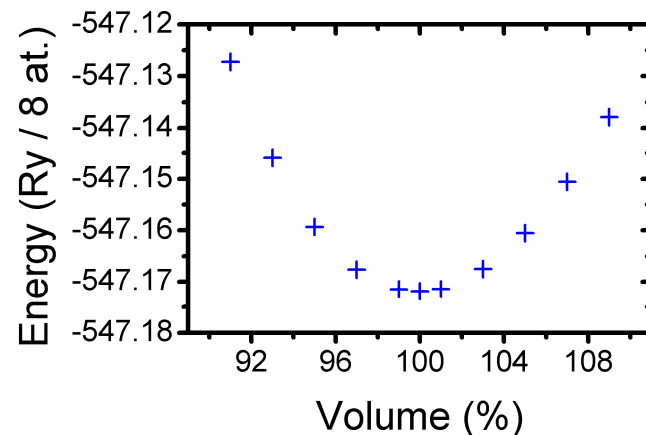
[tetragonal 6]

$$5/(6B_{\text{Voigt}}/c^2 + 2/[C_{11}-C_{12}] + 2/C_{44} + [\{C_{11}-C_{12}\}^2 + 4C_{16}^2] / [\{C_{11}-C_{12}\}^2 C_{66} - 2\{C_{11}-C_{12}\}C_{16}^2]) \text{ [tet. 7]}$$

Souvislost B a deformace materiálu

Předpokládejme změnu objemu materiálu (stlačování) při fixním poměru délek mřížkových vektorů a úhlů mezi nimi

Spočítáme energii základního stavu (tj. optimalizujeme vlnovou funkci) pro několik objemů V (příklad pro TiN) ...

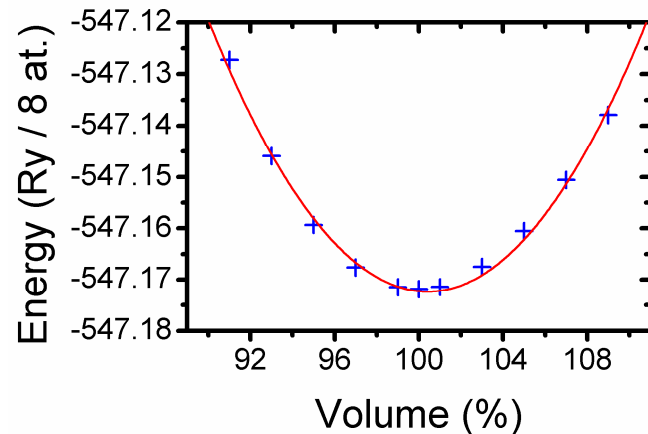


... a nafitujeme vhodnou křivku $E(V)$

Souvislost B a deformace materiálu

Definice $B = [d^2(E/V_0)/d(V/V_0)^2]_{V_0} = V_0[d^2E/dV^2]_{V_0}$

\Rightarrow Nabízí se nafitování paraboly $E = E_0 + \frac{1}{2} B (V - V_0)^2 / V_0$



$$B = 277 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 100.42 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.255 \text{ Å}$$

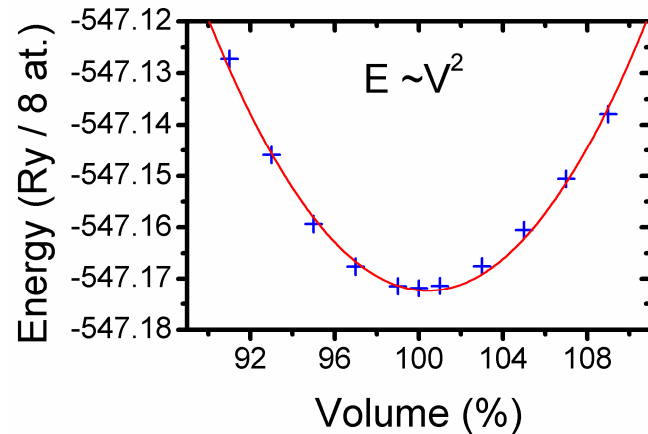
Parabola neseďí přesně, mj. proto že B závisí na tlaku:

$$B = B_0 + B' P, \text{ kde}$$

B_0 je hodnota B pro preferovaný objem V_0 (tj. nulový tlak)

B' je derivace B podle tlaku P (bezrozměrná)

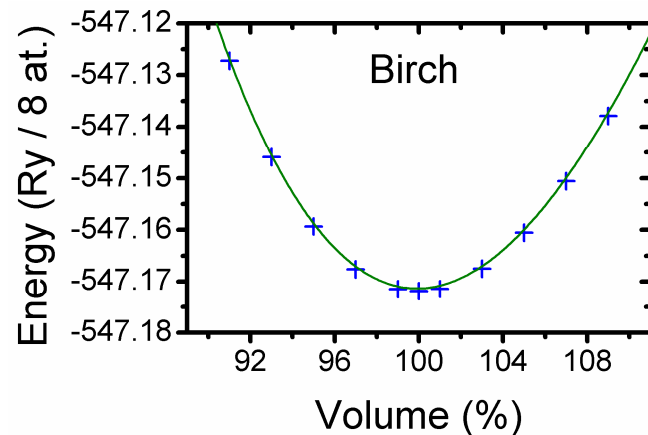
Souvislost B a deformace materiálu



$B = 277 \text{ GPa}$
 $V_0 = 100.42 \%$ úvodního odhadu
 $a_0 = 4.255 \text{ Å}$
 $B' = 0$ (předpoklad)

Na přesnější fit vede např. **Birch equation of state**

$$E = E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^2 + \frac{9}{16} B_0 (B' - 4) V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^3$$



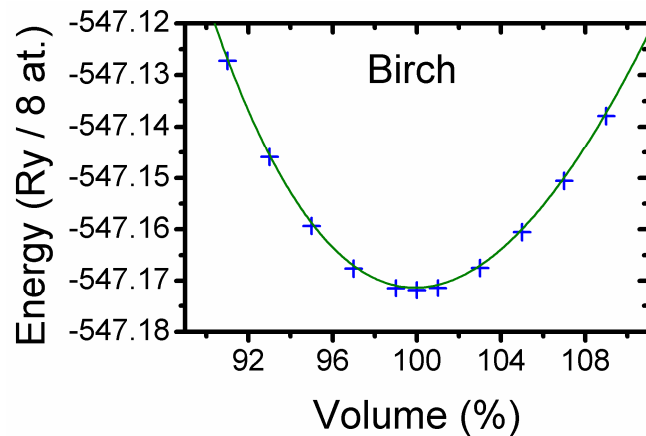
$B_0 = 272 \text{ GPa}$
 $V_0 = 99.92 \%$ úvodního odhadu
 $a_0 = 4.248 \text{ Å}$
 $B' = 4.2$

I přes "podobné" křivky je rozdíl v B_0 i a_0 významný (měřitelný)

Souvislost B a deformace materiálu

Na přesnější fit vede např. **Birch equation of state**

$$E = E_0 + 9/8 B_0 V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^2 + 9/16 B_0 (B' - 4) V_0 ([V_0/V]^{2/3} - 1)^3$$



$$B_0 = 272 \text{ GPa}$$

$$V_0 = 99.92 \% \text{ úvodního odhadu}$$

$$a_0 = 4.248 \text{ Å}$$

$$B' = 4.2$$

Hodnoty B'

- často $B' \approx 4$
- někdy $B' < 0$ (pressure induced softening v určitém rozmezí),
asociováno se záporným koeficientem tepelné roztažnosti
(kapitola 3)

Souvislost B a deformace materiálu

Stavových rovnic ovšem existuje více

a) the traditional Murnaghan's equation of state

$$E_{\text{Murn}}(V) = -E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

b) the Birch's equation

$$E_{\text{Birch}}(V) = -E_0 + \frac{9}{8} B_0 V_0 [(V_0/V)^{2/3} - 1]^2 + \frac{9}{16} B_0 V_0 (B'_0 - 4) [(V_0/V)^{2/3} - 1]^3$$

c) and the Vinet's equation

$$E_{\text{Vinet}}(V) = -E_0 + \frac{-4B_0 V_0}{(B'_0 - 1)^2} \left[1 - \frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right] \exp \left[\frac{3}{2}(B'_0 - 1) \left[1 - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{1/3} \right] \right]$$



Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Thin Solid Films 516 (2008) 2264–2275



Phase stabilities of self-organized nc-TiN/a-Si₃N₄ nanocomposites and of Ti_{1-x}Si_xN_y solid solutions studied by *ab initio* calculation and thermodynamic modeling

R.F. Zhang, S. Veprek *

Department of Chemistry, Technical University of Munich, Lichtenbergstr. 4, D-85747 Munich, Germany

Received 15 February 2007; received in revised form 17 June 2007; accepted 6 July 2007

Available online 14 July 2007

	Present calculation			
	Directly	Murnaghan	Birch–Murnaghan	Vinet
fcc-TiN				
V_0 (Å ³)	77.1456	76.940	77.068	77.1619
E_0 (eV)	-78.0994	-78.0688	-78.0949	-78.1052
B_0 (GPa)		275.7852	291.4567	297.6469
B'_0		4.734	4.543	4.433
β-Si ₃ N ₄				
V_0 (Å ³)	148.786	148.799	148.745	148.72709
E_0 (eV)	-115.1575	-115.1543	-115.1564	–
B_0 (GPa)		237.207	240.1785	241.471
B'_0		3.902	3.992	4.02129

Souvislost C_{ij} a deformace materiálu

Opět vyjádříme energii v závislosti na deformaci (obecněji než při výpočtu B , kdy šlo o izotropní deformaci $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j \quad (\text{viz výše}),$$

a aplikujeme tolik různých deformačních tenzorů, kolik nezávislých složek C_{ij} hledáme

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} \\ \epsilon_{22} \\ \epsilon_{33} \\ 2\epsilon_{23} \\ 2\epsilon_{13} \\ 2\epsilon_{12} \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix}$$

Diagonální členy (C_{11} , C_{22} , atd.) lze spočítat jednou deformací.
Nediagonální členy (C_{12} , C_{13} , atd.) vyjdou ze soustavy rovnic.

Je vítané když deformace $[\epsilon]$ zachovává

- konstantní objem
- symetrii krystalu

Jak vypočítat [C] - kubický systém

3 nezávislé složky C_{11} , C_{12} , $C_{44} \Rightarrow$ 3 deformační tenzory
(jeden z nich může být ten "tak jako tak" použitý při
- obvykle předcházejícím - výpočtu B a a_0)

$$\Delta E/V_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j =$$

$$\frac{1}{2} C_{11} (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2) + C_{12} (\varepsilon_1 \varepsilon_2 + \varepsilon_2 \varepsilon_3 + \varepsilon_3 \varepsilon_1) + \frac{1}{2} C_{44} (\varepsilon_4^2 + \varepsilon_5^2 + \varepsilon_6^2)$$

	[ε]	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon_3 = \delta$	$\frac{3}{2}(C_{11}+2C_{12})\delta^2$ pro kontrolu zároveň z definice B : $\frac{1}{2}(\Delta V/V_0)^2 B = \frac{1}{2}(3\delta)^2 B = \frac{9}{2}\delta^2 B$	viz výpočet B : pro kubickou soustavu $B = (C_{11}+2C_{12})/3$
2	$\varepsilon_1 = \delta, \varepsilon_2 = -\delta,$ $\varepsilon_3 = \delta^2/(1-\delta^2)$	$(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving
3	$\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$ $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{44}\delta^2 + O[\delta^3]$	volume conserving

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií
vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat $[C]$ - tetragonální systém

6 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$, C_{66}
 \Rightarrow 6 deformačních tenzorů (opět: nebo 5 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

	$[\varepsilon]$	$\Delta E/V_0$	poznámka
1	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \delta$	$(C_{11}+C_{12})\delta^2 + O[\delta^3]$	
2	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \delta$, $\varepsilon_3 = -\delta(2+\delta)/(1+\delta)^2$	$(C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13})\delta^2 + O[\delta^3]$	
3	$\varepsilon_3 = \delta$	$\frac{1}{2}C_{33}\delta^2 + O[\delta^3]$	
4	$\varepsilon_1 = [(1+\delta)/(1-\delta)]^{0.5} - 1$, $\varepsilon_2 = [(1-\delta)/(1+\delta)]^{0.5} - 1$	$(C_{11}-C_{12})\delta^2 + O[\delta^4]$	
5	$\varepsilon_3 = \delta^2/4$ $\varepsilon_4 (2\varepsilon_{23}) = \varepsilon_5 (2\varepsilon_{13}) = \delta$	$C_{44}\delta^2 + O[\delta^4]$	příklad zmíněné snahy zachovat symetrii (nenulové ε_4 i ε_5 , i když z matematického hlediska by stačilo jen ε_4 nebo jen ε_5)
6	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = (1+\delta^2/4)^{0.5} - 1$, $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$	$\frac{1}{2}C_{66}\delta^2 + O[\delta^4]$	

Důležitá možnost snížit chybu na $O[\delta^4]$ průměrováním energií vypočítaných pro δ a $-\delta$

Jak vypočítat $[C]$ - hexagonální systém

5 nezávislých složek $C_{11}=C_{22}$, C_{12} , $C_{13}=C_{23}$, C_{33} , $C_{44}=C_{55}$

\Rightarrow 5 deformačních tenzorů (opět: nebo 4 + 1 použitý pro B_0 , a_0)

Deformace mohou být obdobné jako u tetragonálního systému (tj. další tabulku proto pomineme); deformací stačí 5 neboť zde

$$C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11}-C_{12}]$$

Jak vypočítat [C] - hexagonální systém

Důležitá "zvláštnost": uvažujme deformační tenzor $\varepsilon_4 = \delta$

- pro kolmé vektory je δ přímo změna úhlu mezi nimi (v rad.)

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & b\delta/2 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

pořadí násobení platí pro řádkové mřížkové vektory
pro sloupcové mřížkové vektory
(také častá konvence) je třeba pořadí otočit

tj. $\cos \alpha = \delta$ (skalární součin 2. a 3. vektoru) $\Rightarrow \alpha = 90^\circ - \delta$

- v případě hexagonální soustavy vyjde

$$\begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \delta/2 \\ 0 & \delta/2 & 1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ -a/2 & \sqrt{3}a/2 & \sqrt{3}a\delta/4 \\ 0 & c\delta/2 & c \end{vmatrix}$$

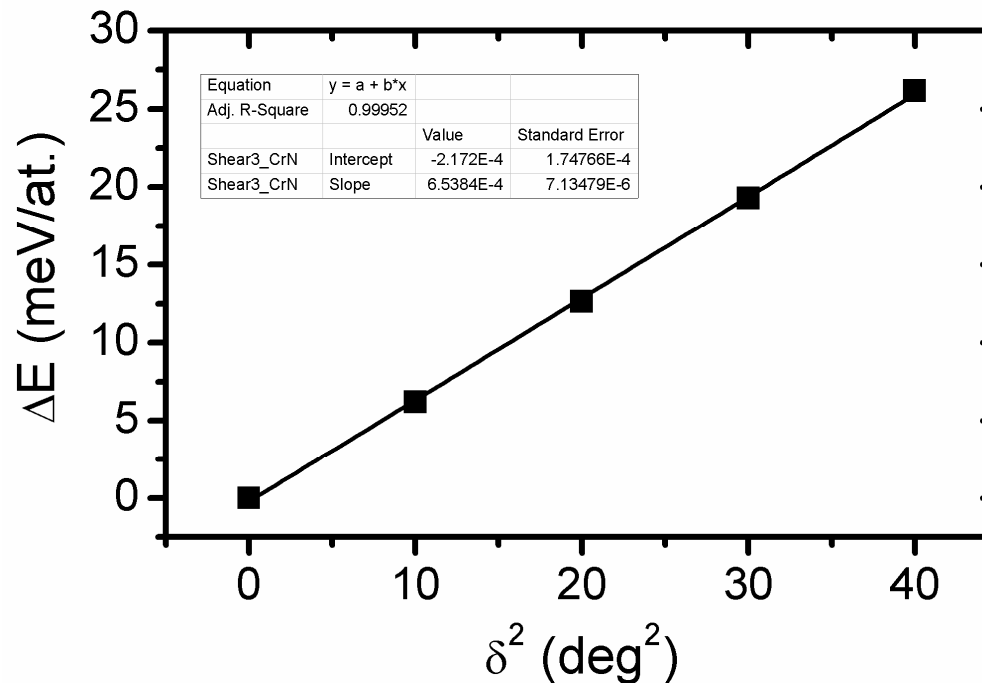
tj. $\cos \alpha = \sqrt{3}\delta/2 \Rightarrow \alpha = 90^\circ - \sqrt{3}\delta/2$

Pokud bychom při konstrukci deformované hexagonální buňky chybně změnili úhel mezi vektory o δ místo o $\sqrt{3}\delta/2$, vyjde

$$\Delta E/V = \frac{1}{2} C_{44_{\text{right}}} (2\delta\sqrt{3})^2 = \frac{1}{2} C_{44_{\text{wrong}}} \delta^2 \text{ neboli } C_{44_{\text{right}}} = \frac{3}{4} C_{44_{\text{wrong}}}$$

Jak vypočítat [C] - příklad

Kubický CrN, výše zmíněná deformace $\varepsilon_3 = \delta^2/(4-\delta^2)$, $\varepsilon_6 (2\varepsilon_{12}) = \delta$
s cílem zjistit $C_{44} (= C_{55} = C_{66})$: $\Delta E/V_0 = \frac{1}{2} C_{44} \delta^2$



Obdobně jako u B a a_0 : pro přesné C_{ij} musí být fit VELMI dobrý
(pro zde použitý rozsah a počet bodů korelace ≥ 0.9995 ;
např. 0.99 je katastrofálně málo)

Born stability criteria

Vztahy které musí platit, aby studovaný materiál mohl vůbec v principu existovat (byť třeba jako metastabilní). Obecně

$$\sum_i \sum_j \frac{1}{2} C_{ij} \varepsilon_i \varepsilon_j > 0 \text{ pro jakoukoliv deformaci } [\varepsilon]$$

Kubická soustava:

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

Hexagonální a tetragonální soustava

$$(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0$$

$$C_{11} - C_{12} > 0$$

$$C_{44} > 0$$

$$C_{66} > 0 \text{ (u hexagonální zaručeno vztahem } C_{66} = \frac{1}{2}[C_{11} - C_{12}])$$

Jednoznačnost spočítaných výsledků (na rozdíl od "různě dobře" provedených experimentů)

Available online at www.sciencedirect.com



Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) Vol. 22 No. 2 pp146-152 Apr. 2009

ACTA
METALLURGICA SINICA
(ENGLISH LETTERS)
www.amse.org.cn

Theoretical study of the elastic properties of titanium nitride

Dong CHEN ^{1)*}, Jingdong CHEN ¹⁾, Yinglu ZHAO ²⁾, Benhai YU ¹⁾,
Chunlei WANG ¹⁾ and Deheng SHI ¹⁾

¹⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China

²⁾ College of Physics and Electronic Engineering, Ludong University, Yantai 264025, China

Manuscript received 13 October 2008; in revised form 6 November 2008

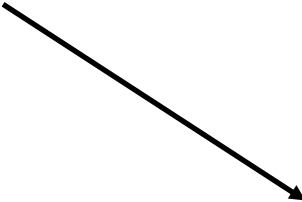
The equilibrium lattice parameter, relative volume V/V_0 , elastic constants C_{ij} , and bulk modulus of titanium nitride are successfully obtained using the *ab initio* plane-wave pseudopotential (PW-PP) method within the framework of density functional theory. The quasi-harmonic Debye model, using a set of total energy *vs* molar volume obtained with the PW-PP method, is applied to the study of the elastic properties and vibrational effects. We analyze the relationship between the bulk modulus and temperature up to 2000 K and obtain the relationship between bulk modulus B and pressure at different temperatures. It is found that the bulk modulus B increases monotonously with increasing pressure and decreases with increasing temperature. Moreover, the Debye temperature is determined from the non-equilibrium Gibbs functions.

KEY WORDS Elastic constants; Debye temperature; *Ab initio* calculations; Titanium nitride

1 Introduction

Like most refractory transition metal nitrides, TiN has a NaCl-type structure (space group FM-3M). The Ti atom occupies the $1a$ (0, 0, 0) site, and the N atom occupies the $1b$ (0, 0.5, 0) site. It has been widely used as coating owing to its special properties such as high melting point, high hardness, high corrosion resistance, high specific strength and metallic conductivity^[1-3]. However, TiN coatings are usually subject to high internal stresses between the coating and the substrate. High internal stress will reduce bonding strength between the substrate and the coating layer. Only when the elastic constants are known, the internal stress can be determined by X-ray diffraction. Sometimes, the same residual stress in the literature may associate with quite different strains. For example, for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

The single-crystal elastic constants of solids are essential for the interpreting seismic wave velocities and their lateral variations. A study of the elastic properties for materials



For example,
for the well-known thin film TiN, its Young's modulus is widely accepted as 640 GPa^[4] in Europe, however, in Japan, the value is 250 GPa^[5,6].

Shoda teorie a experimentu

- Výpočet pro TiN

[z elastického tenzoru -
*J. Houska et al., J. Phys.: Condens.
Matter 21, 285302 (2009)]*

$B = 274 \text{ GPa}$ (modul tuhosti)

$G = 191 \text{ GPa}$ (střihový modul)

$E = 464 \text{ GPa}$ (Youngův modul)

- Experiment pro TiN

[surf. Brillouin scattering, vibrating
reed - *S. Veprek et al., J. Phys.
Chem. Solids 71, 1175 (2010)]*

$B = 295 \pm 25 \text{ GPa}$

$G = 190 \pm 15 \text{ GPa}$

$E = 445 \pm 15 \text{ GPa}$

- Nutnost měřit "správně" (např. náročnějšími - ale spolehlivějšími - metodami než indentací)
- Nutnost měřit "správný materiál" (bez nečistot, poruch, podílu amorfní fáze, apod.)

Tvrdost

jeden z mála vykřičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na způsobu zpracování zatěžovacích křivek.
Bouřlivé debaty.



Tvrdost

jeden z mála vykičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na způsobu zpracování zatěžovacích křivek.
Bouřlivé debaty, jen pro ilustraci:

dr. Fischer-Cripps: *"naším novým způsobem zpracování Vepřekových zatěžovacích křivek vyjde tvrdost Vepřekova nc-TiN/Si₃N₄ 55 GPa, nikoliv udávaných 100 GPa"*

prof. Vepřek: *"už před lety jsem vás upozorňoval, že i tvrdost diamantu vyjde tímto způsobem 55 GPa, takže materiály tvrdé jako diamant jsme připravili stejně ... a navíc ten váš způsob vede u supertvrdých materiálů na méně správnou hodnotu Youngova modulu"*

Critical review of claims for ultra-hardness in nanocomposite coatings

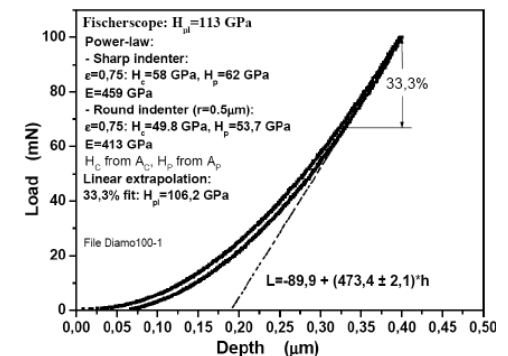
A.C. Fischer-Cripps^a, S.J. Bull^b & N. Schwarzer^c

^a Fischer-Cripps Laboratories Pty Ltd, PO Box 9, Forestville, NSW 2087, Australia

^b Newcastle University, School of Chemical Engineering and Advanced Materials, Merz Court, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, UK

^c Saxonian Institute of Surface Mechanics SIO, 18569 Ummannz/Rügen, Germany

Available online: 07 Feb 2012



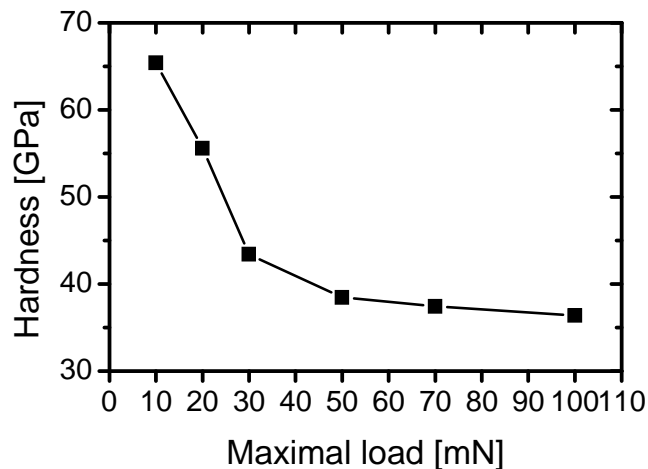
Tvrdost

jeden z mála vykřičníků v prezentaci

Na rozdíl od elastických modulů nejde o fyzikální veličinu !
Do fyziky pevných látek to proto úplně nepatří (do přednášky o mechanických vlastnostech ovšem ano) ... proto jen stručně



Závislost na maximální zátěži při měření zatěžovacích křivek.



Příklad pro SiBCN (tloušťka 7.2 μm)
[obr. z disertace J.H.]

Ze zatěžovacích křivek naštěstí vyjde i Youngův modul, který je na rozdíl od tvrdosti fyzikální veličinou a jehož správnost lze proto nezávisle ověřit jinými exp. metodami i výpočtem.

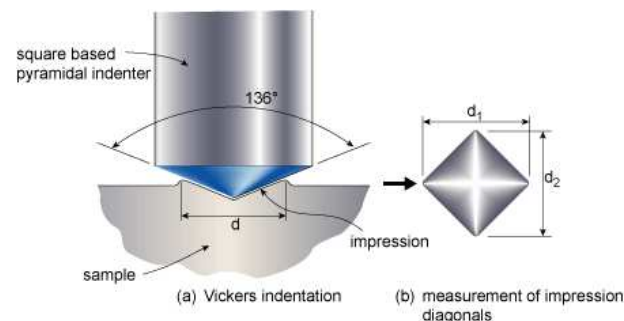
Tvrdost

Který z elastických modulů nejlépe koreluje s tvrdostí?

Dlouho byl kandidátem objemový modul tuhosti **B**
(\Rightarrow a kandidátem na materiál tvrdý jako diamant [$B = 443$ GPa]
byl/je β - C_3N_4 [předpovězený - Liu a Cohen - $B = 427$ GPa])

Protipříklad: kovy s vysokou hustotou valenčních elektronů
(pravá část tabulky) mají vysoký B (hustý elektronový oblak je těžké stlačit), ale nízkou tvrdost (viz výše). Např. Os má $B = 395$ - 462 GPa (jako diamant), $H = 4$ GPa (diamant 100 GPa).

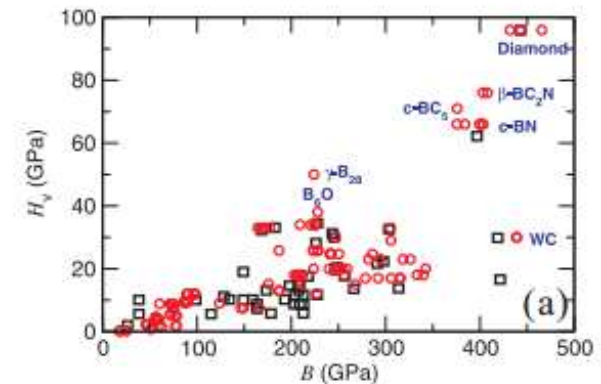
Lépe s tvrdostí koreluje střižový modul **G** . Není divu - při vtlačování hrotu do materiálu neprovádíme jeho izotropní stlačování, ale právě stříh.



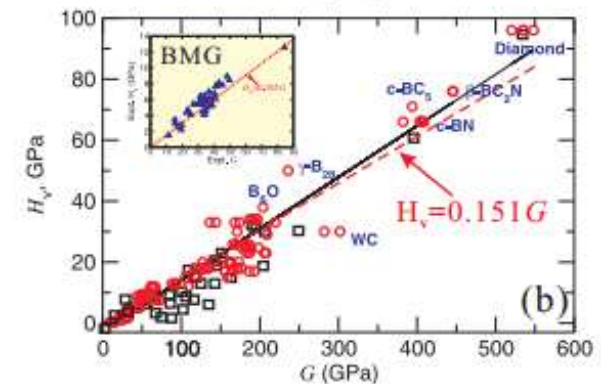
Tvrdost

Který z elastických modulů nejlépe koreluje s tvrdostí?

Dlouho byl kandidátem objemový
modul tuhosti **B** ←



Lépe s tvrdostí koreluje střižový
modul **G** ←



Existují i ambicióznější empirické
vzorce, např. v citované práci

$$H = 2(G^3/B^2)^{0.585} - 3$$



Modeling hardness of polycrystalline materials and bulk metallic glasses

Xing-Qiu Chen*, Haiyang Niu, Dianzhong Li*, Yiyi Li

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Wenhua Road No. 72, Shenyang 110016, Liaoning, PR China

Tvrdost

Pokud nejde jen o malé deformace ideálních krystalů, je věc ještě složitější. Opět jen pro ilustraci:

1953 A.H. Cottrell:

Work hardening was the first problem to be attempted by dislocation theory and may be the last to be solved

2003 U.F. Kocks & H. Mecking:

Work hardening is as hopeless as ever

2009 L. Kubin:

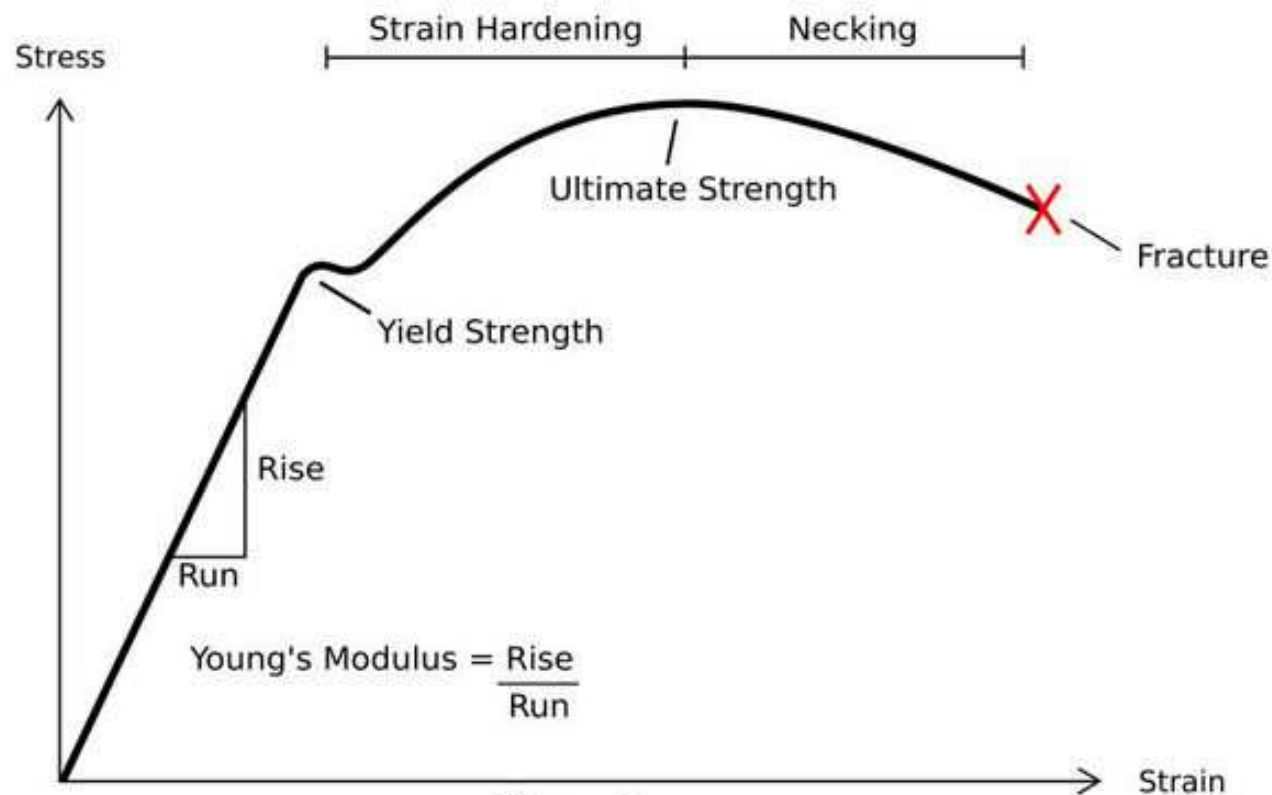
There is presently no generally accepted theory explaining how and why organized dislocation microstructures emerge during plastic flow

[citováno podle prezentace K. Davoudiho z roku 2015]

Další mechanické vlastnosti

Jak se liší pojmy **ductility** a **toughness**?

Který z nich se do češtiny překládá slovem **houževnatost**?



Další mechanické vlastnosti

Jak se liší pojmy **ductility** a **toughness**?

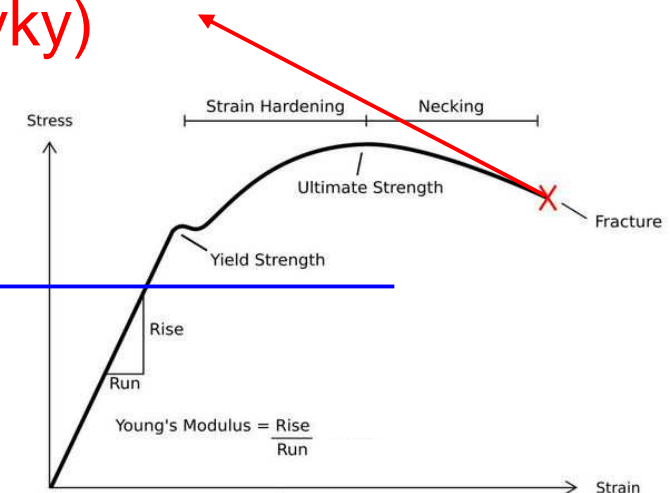
Který z nich se do češtiny překládá slovem **houževnatost**?

Ductility udává, jakou deformaci (geometricky - bez ohledu na deformační energii) je materiál schopen absorbovat (x-ová souřadnice konce křivky)

Toughness udává, jakou deformační energii je materiál schopen absorbovat (plocha pod křivkou)

Veličiny si tedy nejsou úměrné -
pro vysokou toughness potřebujeme
nejen vysokou ductility, ale také strength

Slovem houževnatost se bohužel překládají oba odlišné pojmy - ductility i toughness (možná si to všichni jeho uživatelé uvědomují, možná ne)



Další mechanické vlastnosti

Jak dlouhé vlákno z různých materiálů (zatím v abecedním pořadí) se v gravitačním poli Země přetrhne vlastní vahou?

Materiál

Ag

Al

Au

Cu

Fe

kevlarové vlákno

nylonové vlákno

ocel

(nejsilnější nalezená)

pavoučí vlákno

(příklad)

Pb

sklo

Ti

uhlíkové vlákno

(reálně vyrobené)

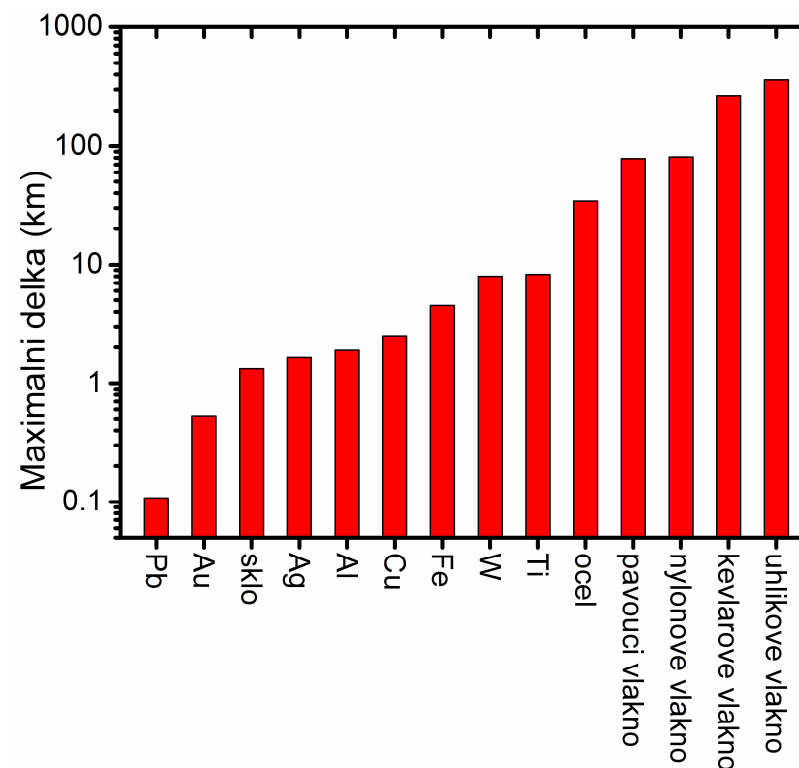
W

Další mechanické vlastnosti

Jak dlouhé vlákno z různých materiálů se v gravitačním poli Země přetrhne vlastní vahou?

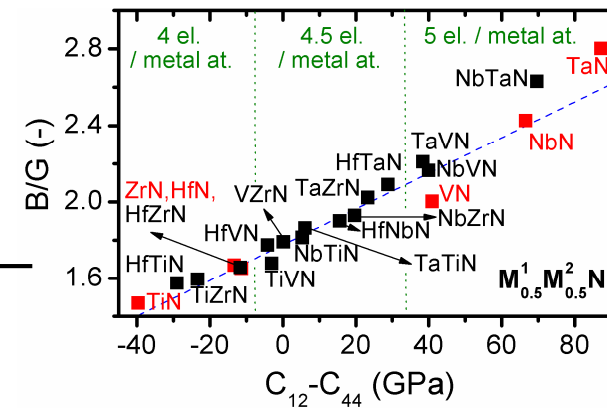
$$d_{\max} = \sigma_{\max} / (\rho \cdot g)$$

Materiál	Ultimate tensile strength (MPa)	Density (gcm ⁻³)	Maximální délka (km)
Pb	12	11.35	0.11
Au	100	19.32	0.53
sklo	33	2.53	1.3
Ag	170	10.5	1.7
Al	50	2.7	1.9
Cu	220	8.92	2.5
Fe	350	7.87	4.5
W	1510	19.25	8.0
Ti	370	4.54	8.3
ocel (nejsilnější nalezená)	2693	8	34
pavoučí vlákno (příklad)	1000	1.3	78
nylonové vlákno	900	1.13	81
kevlarové vlákno	3757	1.44	266
uhlíkové vlákno (reálně vyrobené)	6370	1.8	361



Další mechanické vlastnosti

- Poměr B/G : ~ductility
- Cauchy pressure, pro kubickou soustavu $C_{12}-C_{44}$:
také ~ductility (někdy přímo
limit $C_{12}-C_{44} > 0 \Leftrightarrow$ ductile)
 - uvedené veličiny jsou proto
úměrné i sobě navzájem
 - opět: pro podobné materiály obě
rostou s hustotou val. elektronů



[Petrman et al., J. Mater. Sci. 48, 7642 (2013)]

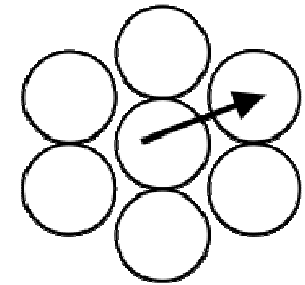
- Poměr H/E : oficiálně ~elastic strain to failure
(např. Leyland a Mathews 2000)
- Poměr H^3/E^2 : oficiálně ~odolnost proti plastické deformaci
(např. Tsui 1995; překryv s definicí H)

Souvislost houževnatosti a struktury

Deformace (houževnatých materiálů) se nejnáze odehrává podél rovin kluzu (slip plane) - roviny s vysokou atomární hustotou, pokud možno close packed

Rovina kluzu + v rovině ležící směr kluzu
= systém kluzu (slip system)

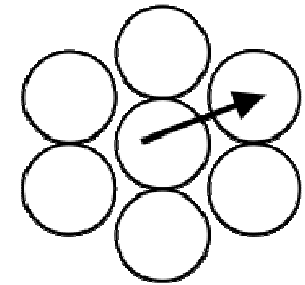
Von Mises criterion pro ductile material:
alespoň **5 různých slip systems**. Proč právě takto?



Souvislost houževnatosti a struktury

Deformace (houževnatých materiálů) se nejnáze odehrává podél rovin kluzu (slip plane) - roviny s vysokou atomární hustotou, pokud možno close packed

Rovina kluzu + v rovině ležící směr kluzu
= systém kluzu (slip system)



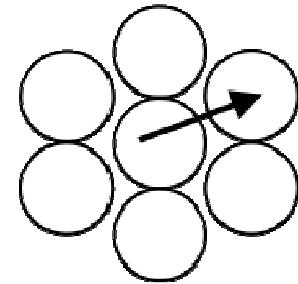
Von Mises criterion pro ductile material:
alespoň **5 různých slip systems**. Proč právě takto?

Tenzor deformace má 6 složek ε_{ij} (viz výše). Konstantní objem (zajímá nás deformace měnící jen tvar) \Rightarrow 5 nezávislých složek. 5 různých slip systems je proto podmínkou snadné realizovatelnosti jakékoliv malé deformace (každým krystalem v polykrystalickém materiálu) bez prasknutí.

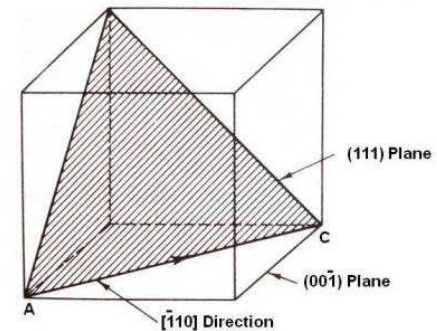
Souvislost houževnatosti a struktury

Von Mises criterion pro ductile material: 5 různých slip systems.

Struktura hcp: 1 slip plane (close packed)
× 3 slip directions = 3 slip
systems \Rightarrow brittle



Struktura fcc: 4 slip planes (close packed {111})
× 3 slip directions = 12 slip
systems \Rightarrow ductile
(např. γ -Fe, austenit)



Struktura bcc: 48 slips systems, ale (i) až moc - navzájem si
překáží a (ii) slip planes nejsou close packed
 \Rightarrow oproti fcc relativně brittle (např. α -Fe, ferit)

Souvislost houževnatosti a struktury

Výše uvedené je konzistentní např. s Poissonovým číslem ν .
V tabulce pro vybrané přechodové kovy, včetně

- čtyř s nejvyšším ν (Au, Nb, Pd, Pt)
(nejsnáze tvarovatelné)

⇔ převážně fcc

- čtyř s nejnižším ν (Zn, Os, Y, Cr)
(netvarují se, raději prasknou)

⇔ převážně hcp

symbol	ν	structure
Au	0.44	fcc
Nb	0.4	bcc
Pd	0.39	fcc
Pt	0.38	fcc
...
Ag	0.37	fcc
...
Cu	0.34	fcc
...
Fe	0.29	bcc
...
Zn	0.25	hcp
Os	0.25	hcp
Y	0.24	hcp
Cr	0.21	bcc

Souvislost houževnatosti a poezie

Au, Ag, Cu kombinují nereaktivnost (viz zaplněný d-orbital) s tvarovatelností (fcc struktura, a slabé kovalentní vazby - opět viz zaplněný d-orbital), proto vhodné pro umělce

U relativně tvrdšího železa je tomu jinak



Rudyard Kipling



Cold Iron

Gold is for the mistress, silver for the maid,
Copper for the craftsman cunning at his trade.
"Good!" said the Baron, sitting in his hall,
"But Iron, Cold Iron, is master of them all."

Stříbro je pro děvčátko, zlato je pro paní,
měď, ta je pro umělce, jenž zná se v tepání
"Dobrá," řekl si baron, v své tvrzi zakopán,
"ale železo, chladné železo, je všeho světa pán."

symbol	ν	structure
Au	0.44	fcc
Nb	0.4	bcc
Pd	0.39	fcc
Pt	0.38	fcc
...
Ag	0.37	fcc
...
Cu	0.34	fcc
...
Fe	0.29	bcc
...
Zn	0.25	hcp
Os	0.25	hcp
Y	0.24	hcp
Cr	0.21	bcc

Rychlost zvuku

Nejprve odvození Newtonova vzorce (který byl původně určen pro plyn; pevné látky viz příští slide - ale princip je stejný)

Tlaková vlna prochází skrz krychli na obr. po dobu $dt = dx/v$, po tuto dobu působí na přední a zadní stěnu krychle odlišné síly.

Výslednice sil $dF = -dPdydz$,
hmotnost krychle $dm = \rho dx dy dz$

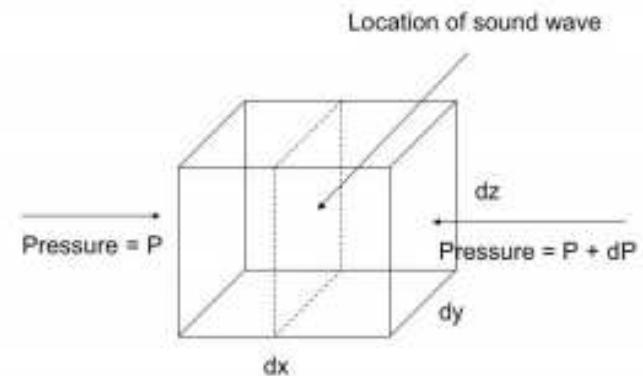


tedy urychlení je $dv = dF \cdot dt / dm = -dP / (\rho v)$

Rovnice kontinuity $\rho v = \text{konst.} \Rightarrow \rho dv + v d\rho = 0 \Rightarrow dv = -v d\rho / \rho$



$$v^2 = dP / d\rho$$



Rychlost zvuku (konkrétněji)

V případě plynu a kapaliny je napětí, tj. tlak P , izotropní. Deformace která z něj vzejde (stress-strain relationship) je tedy popsána objemovým modulem tuhosti $B = -V.dP/dV$ (komplementární k výše uvedené definici B prostřednictvím dE). Kapalina má obecné B , v případě izotermického plynu $B = P$.

$$P \text{ (plyn)} = B \text{ (kapalina)} = -V.dP/dV$$

$$\text{využijeme } \rho.V = \text{konst.} \Rightarrow V/dV = \rho/d\rho$$

$$P \text{ (plyn)} = B \text{ (kapalina)} = \rho.dP/d\rho$$

$$\text{dosadíme do } v^2 = dP/d\rho \text{ (viz minulý slide)}$$

$$v^2 = B/\rho$$

V případě pevné látky máme místo izotropního tlaku P neizotropní napětí σ (napěťový tenzor σ), a místo modulu tuhosti B proto ve vzorci vystupuje jiný elastický modul M :

$$v^2 = M/\rho$$

Rychlost zvuku (konkrétněji)

$$v^2 = B/\rho$$

V případě pevné látky máme místo izotropního tlaku P neizotropní napětí σ (napěťový tenzor σ), a místo modulu tuhosti B proto ve vzorci vystupuje jiný elastický modul M :

$$v^2 = M/\rho$$

Příčná vlna (shear wave): $M = G$

Podélná vlna (longitudinal wave) v 1D případě: $M = E$

Podélná vlna v 3D případě: $M = \sigma_1/\varepsilon_1$ pro $\varepsilon_{2-6} = 0$
(viz příští slide)

Důležité pro měření elastických modulů (jinak než indentací)

Rychlost zvuku (konkrétněji)

Podélná vlna v 3D případě ($\sigma_1/\varepsilon_1 = ?$ pro $\varepsilon_{2-6} = 0$)

Z Hookova zákona pro izotropní materiály (viz výše),
nebo prostě z definice E a ν

$$(\sigma_1 - \nu\sigma_2 - \nu\sigma_3)/E = \varepsilon_1$$

$$(-\nu\sigma_1 + \sigma_2 - \nu\sigma_3)/E = \varepsilon_2 = 0$$

$$(-\nu\sigma_1 - \nu\sigma_2 + \sigma_3)/E = \varepsilon_3 = 0$$

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ 2\varepsilon_{23} \\ 2\varepsilon_{13} \\ 2\varepsilon_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{12} \end{bmatrix} = \frac{1}{E} \begin{bmatrix} 1 & -\nu & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & 1 & -\nu & 0 & 0 & 0 \\ -\nu & -\nu & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2(1+\nu) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{12} \end{bmatrix}$$

↓ (vyřešení soustavy urychlí zjevná symetrie $\sigma_2 = \sigma_3$)

$$\sigma_2 = \sigma_3 = \sigma_1 \nu / (1 - \nu)$$

↓ (po dosazení do první rovnice)

$$\sigma_1/\varepsilon_1 = E(1-\nu)/(1-\nu-2\nu^2) \text{ (popř. } E \text{ ve zmíněném 1D případě} \\ \text{- tenká tyč - kde se } \nu \text{ neuplatní)}$$

↓ (viz vztahy mezi elastickými moduly výše)

$$\sigma_1/\varepsilon_1 = \mathbf{B + 4/3 G} \text{ (obvykle uváděno v tomto tvaru;} \\ \text{tzv. } \mathbf{longitudinal modulus})$$

Rychlost zvuku (shrnutí vzorců)

Východisko $v^2 = dP/d\rho = M/\rho$

Izotermický plyn:

$$PV = \text{konst.} \Rightarrow PdV = -VdP \Rightarrow v^2 = dP/d\rho = P/\rho$$

Adiabatický plyn (Laplaceova oprava Newtona):

$$PV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow \kappa PdV = -VdP \Rightarrow v^2 = dP/d\rho = \kappa P/\rho$$

Pevné látky, podélná vlna v 1D tyči (tenčí než vlnová délka):

$$v^2 = E/\rho$$

Pevné látky, podélná vlna v 3D:

$$v^2 = (B + 4/3 G)/\rho$$

Pevné látky, příčná vlna

$$v^2 = G/\rho$$

Kapalina

$$v^2 = B/\rho \quad \text{viz izoter. plyn (kde } P = B) \text{ nebo pevná látka s } G = 0$$

Rychlost zvuku

Adiabatický plyn (Laplaceova oprava Newtona):

$$PV^\kappa = \text{konst.} \Rightarrow \kappa P dV = -V dP \Rightarrow v^2 = dP/d\rho = \kappa P/\rho$$

Ověření souladu s očekáváním plynoucím z termodynamiky:

ekvipartiční teorém

$$3k_B T/2 = mv^2/2 \text{ (na atom)} \Leftrightarrow 3RT/2 = Mv^2/2 \text{ (na mol)}$$

zároveň stavová rovnice

$$PV = nRT \Leftrightarrow PM = \rho RT$$

↓

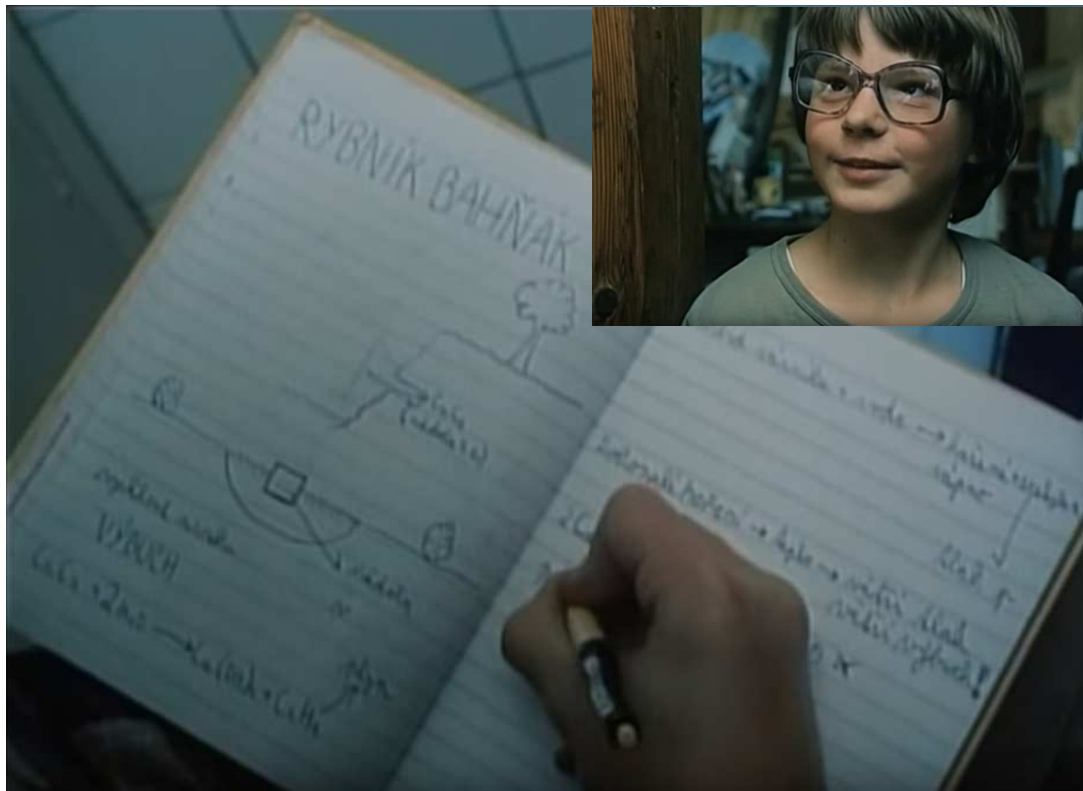
$$v^2 = 3RT/M = 3P/\rho$$

Rychlost zvuku tedy podle očekávání
řádově odpovídá rychlosti molekul

Rychlost zvuku (ověření)

Voda: $B = 2.2 \text{ GPa}$, $\rho = 1000 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow v = \sqrt{B\rho} = 1500 \text{ ms}^{-1}$

Hodnota, kterou se pokoušel ověřit hlavní hrdina vhozením karbidu vápníku do vody ($\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$) ve vyvrcholení filmu o malém fyzikovi *Výbuch bude v pět*



screenshots z filmu *Výbuch bude v pět*
(podle knihy *Výbuch bude v šest ...*
aby bylo na natáčení vidět)

"S tou náloží jsme to trochu přehnali.
Ale já také nejsem chemik, já jsem fyzik."

Zemětřesení

Pevné látky, podélná vlna (p-wave)

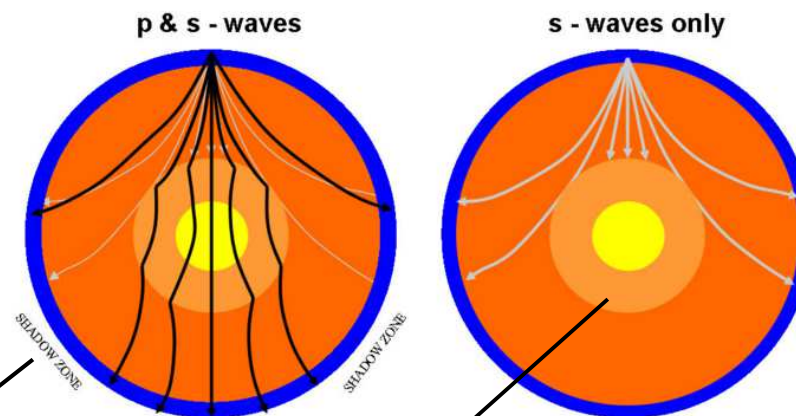
$$v^2 = (B + 4/3 G) / \rho$$

Pevné látky, příčná vlna (s-wave)

$$v^2 = G / \rho$$

Kapalina

$$v^2 = B / \rho$$



Z epicentra zemětřesení se (kromě povrchových vln, které působí většinu zkázy) šíří p- a s-vlny skrz vnitřek Země:

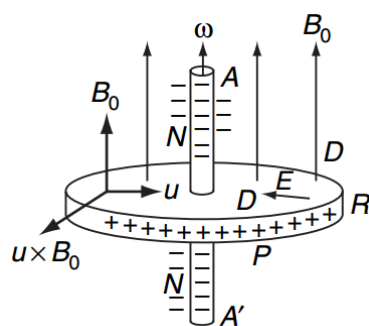
- mrtvé úhly (shadow zone) \Rightarrow **rozměry zemského jádra**
- oblast kde zaznameneáme jen podélné vlny (příčné se nemohou šířit v kapalině, kde je $G = 0$)
 \Rightarrow **vnější část jádra je kapalná**

Proč je mimochodem dobré že je vnější část jádra kapalná: Geodynamo

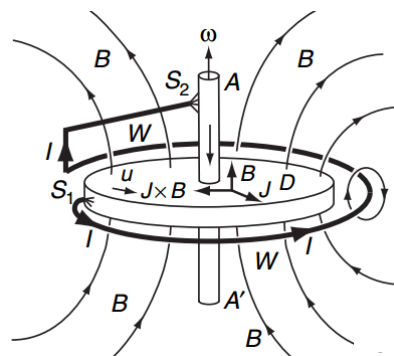
Zemské jádro je sice převážně z Fe a Ni, ale nemůže představovat permanentní magnet ($T > T_C$, Ohmic decay)

Může však představovat samobudící dynamo:

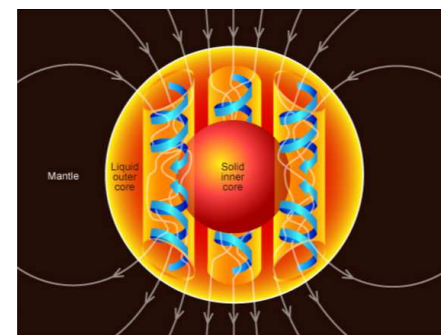
- kapalnost vnějšího jádra umožňuje toky vodivého materiálu
- vnitřní jádro je pro ně zdrojem energie (např. latentní teplo)
- díky rotaci Země jsou toky uspořádány v jednom směru



vodivý disk rotuje v mag. poli
 $B_0 \Rightarrow$ oddělení + a - náboje



oblasti + a - náboje můžeme spojit
vodičem \Rightarrow proud vytvoří mag. pole
 B nahrazující původní vnější B_0

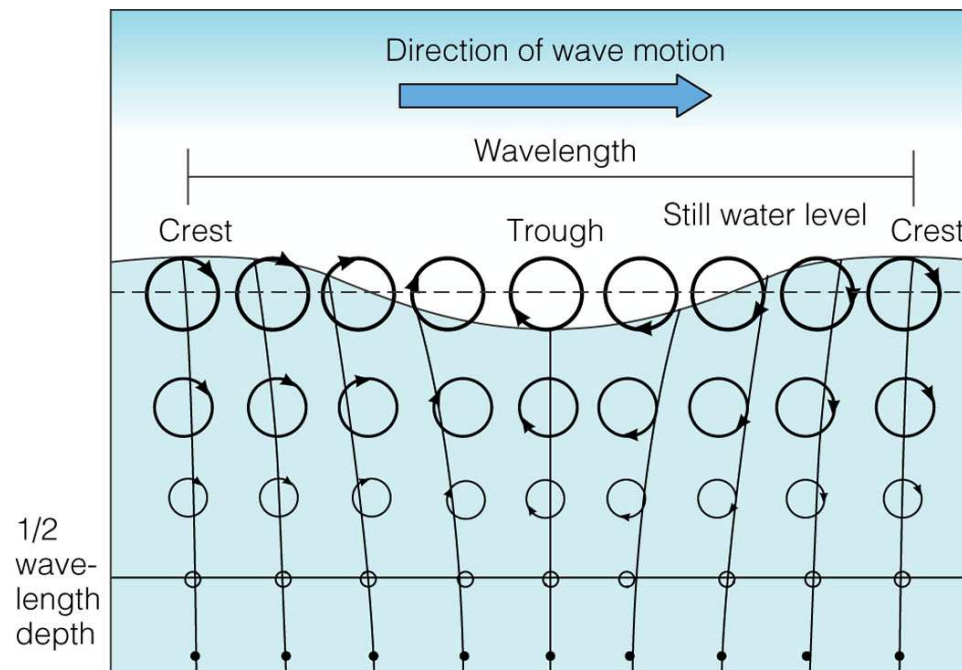


v Zemi není pohyblivé vodivé médium
pevný kovový disk, ale elementy
roztaveného kovového vnějšího jádra

Povrchové vlny

Jak je uvedeno na předchozích slidech, v kapalině se šíří jen podélné vlny, příčné se nemohou šířit kvůli $G = 0$.

To vše se týká objemu kapaliny. Povrchové vlny (nazývané též gravitační vlny) jsou jiný případ.



10) Optické vlastnosti

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

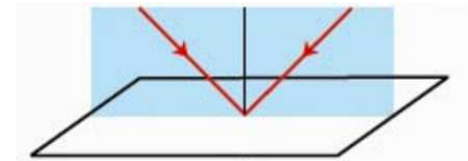
Polarizované světlo

Rovnice pro interakci světla s materiálem závisí na polarizaci



Vše níže uvedené se proto týká úplně polarizovaného světla (superpozice dvou lineárně polarizovaných složek s fixním fázovým rozdílem)

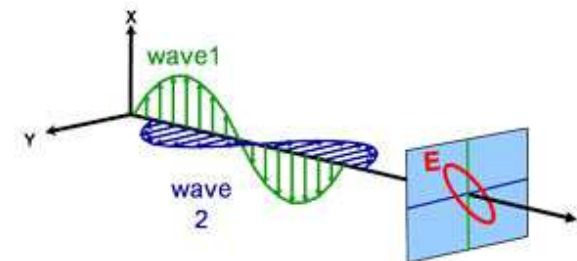
Zavedeme **rovinu dopadu**: rovina (kolmá na povrch materiálu) ve které leží přilétající i odražený paprsek



Jak se vyjadřuje polarizace světla?

Poměr amplitud a fázový posuv

- '**p**' složky světla (v rovině dopadu) a
- '**s**' složky světla (kolmá na rovinu dopadu)

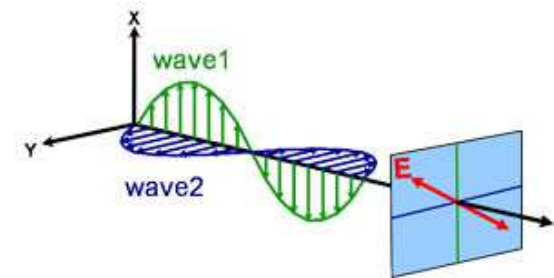


Polarizované světlo

Jaké jsou druhy polarizace?

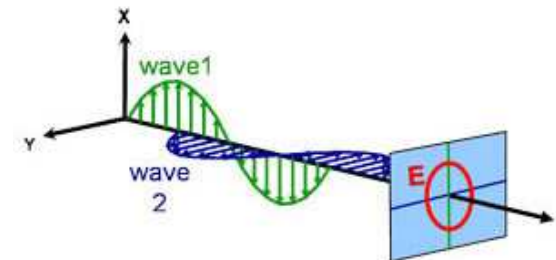
(1) **lineární**

(fázový posuv 0° bez ohledu na poměr amplitud)



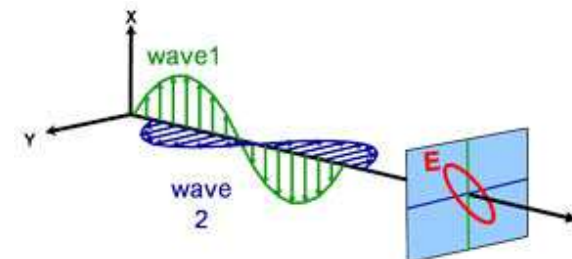
(2) **kruhová**

(fázový posuv 90° a stejné amplitudy)



(3) **eliptická**

(obecný případ; proto termín *elipsometrie*)



Optické konstanty

Relevantní veličiny pro interakci světla s rozhraním
(všechny jsou bezrozměrné) :

bud' **komplexní relativní permitivita** $\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2}$
(slovo 'relativní' se v tomto kontextu často vynechává)

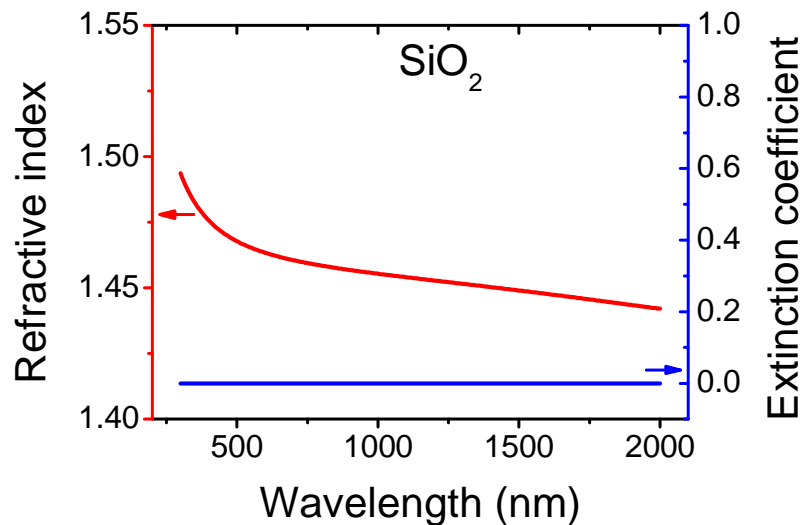
nebo **komplexní index lomu** $\boldsymbol{n = n + ik}$

kde $\boldsymbol{\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = n^2 = (n+ik)^2}$

reálný index lomu n a extinkční koeficient k jsou tzv.
optické konstanty (závisející na vlnové délce světla)

Optické konstanty

závislost na vlnové délce

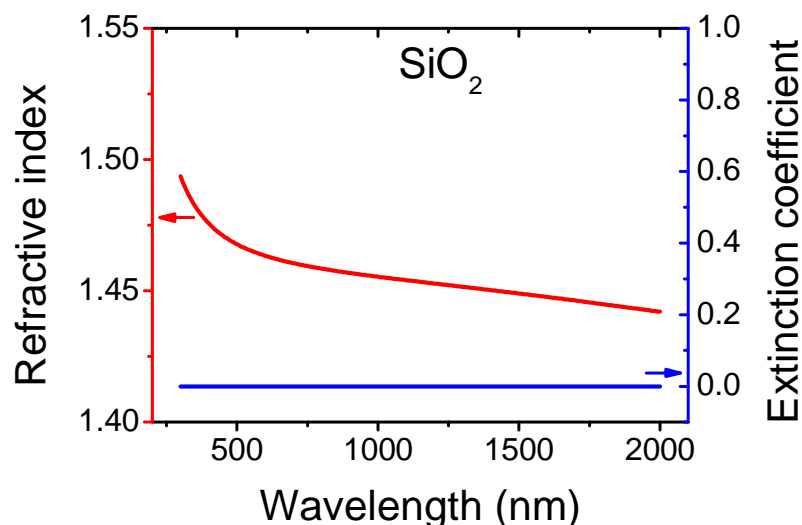


pro $E < E_g$ (zakázaný pás) je
ideálně $k=0$ a n monotónně
klesající s λ

údaj pro jedinou vlnovou délku
(často $\lambda=550$ nm) má proto
vysokou vypovídající hodnotu

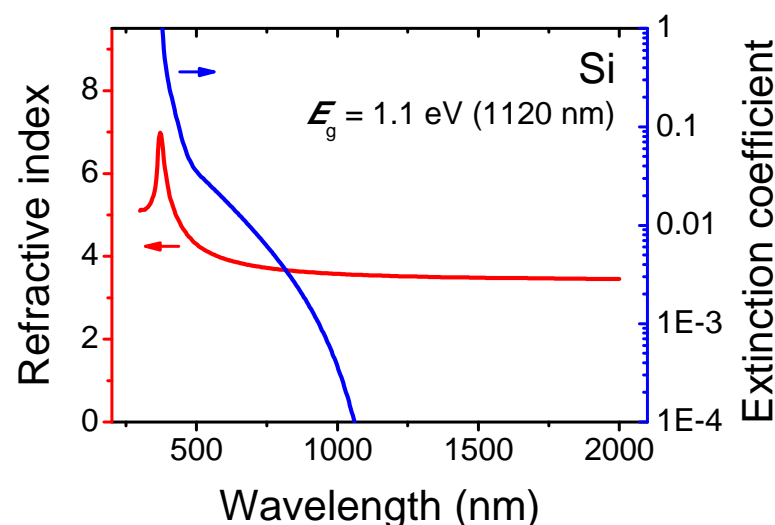
Optické konstanty

závislost na vlnové délce



pro $E < E_g$ (zakázaný pás) je ideálně $k=0$ a n monotónně klesající s λ

údaj pro jedinou vlnovou délku (často $\lambda=550$ nm) má proto vysokou vypovídající hodnotu

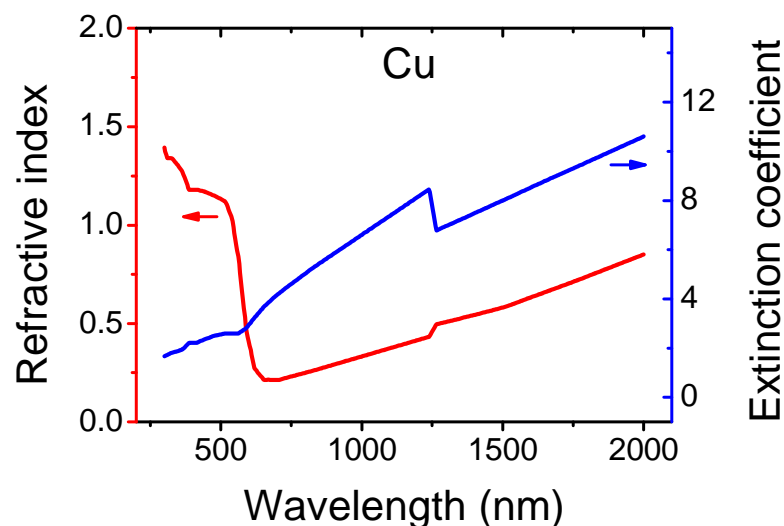
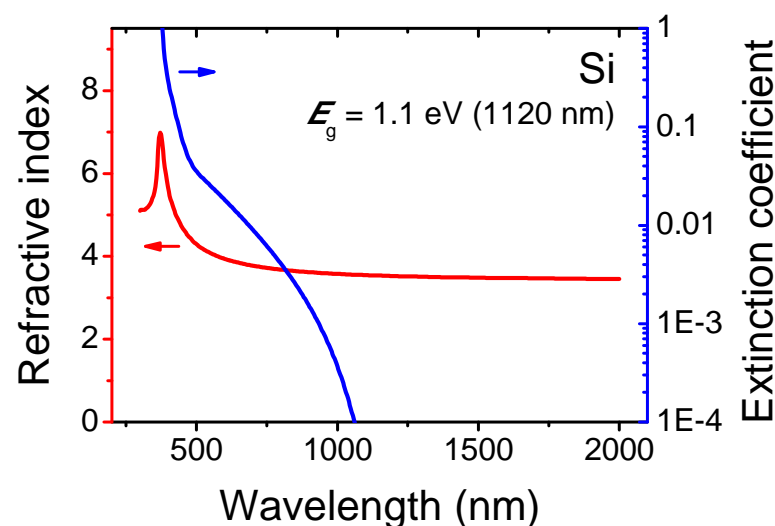
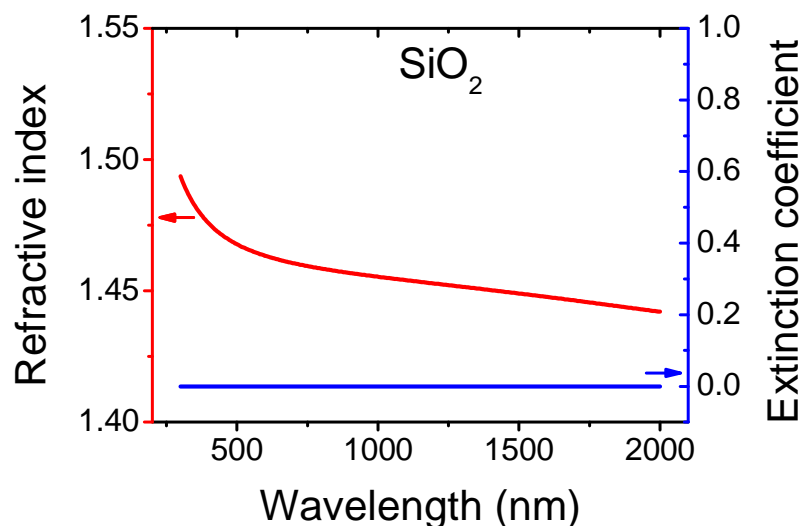


obecně nikoliv

obecně nikoliv (550 nm může např. být těsně u hrany zakázaného pásu)

Optické konstanty

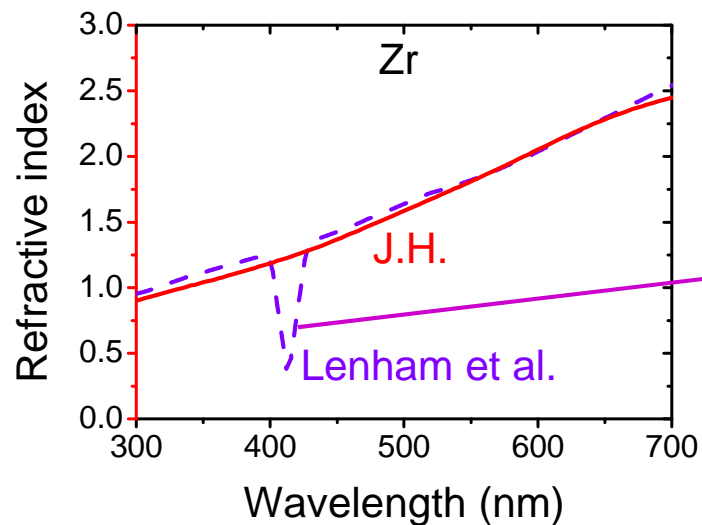
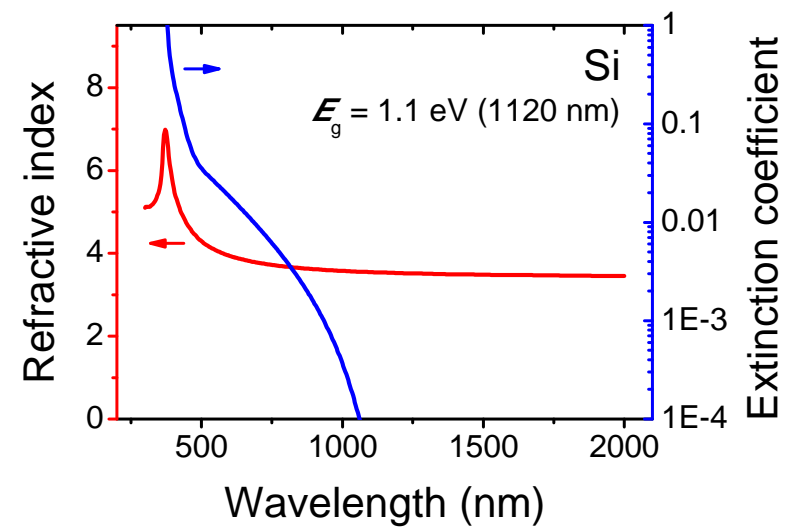
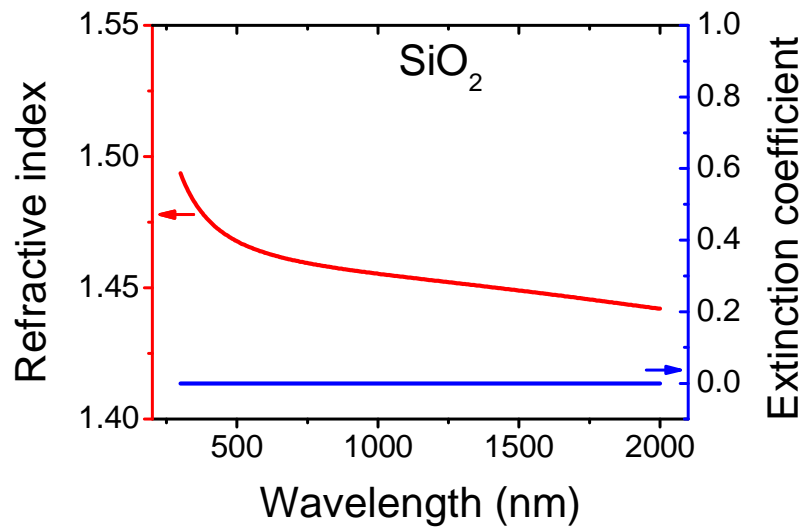
závislost na vlnové délce



u kovů všude platí $E > E_g = 0$
 \Rightarrow průběh je všude zcela
obecný (bez hlubšího
výpočtu nepředvídatelný)

Optické konstanty

závislost na vlnové délce



ne všechny optické konstanty jsou v databázích správně ...

Optické konstanty

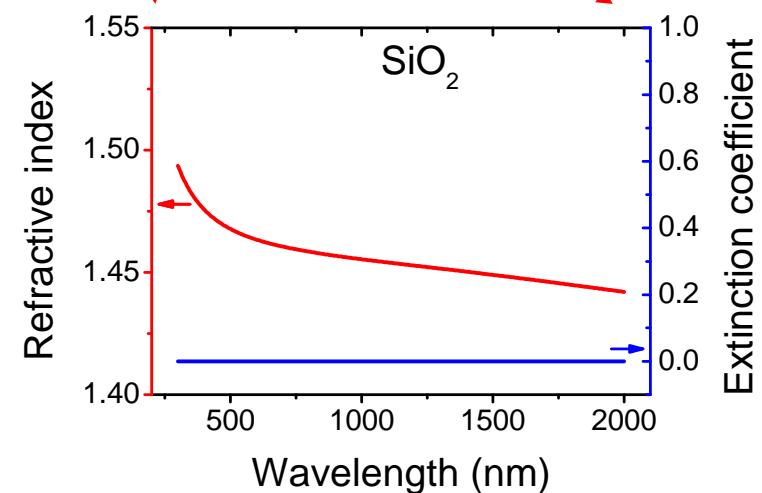
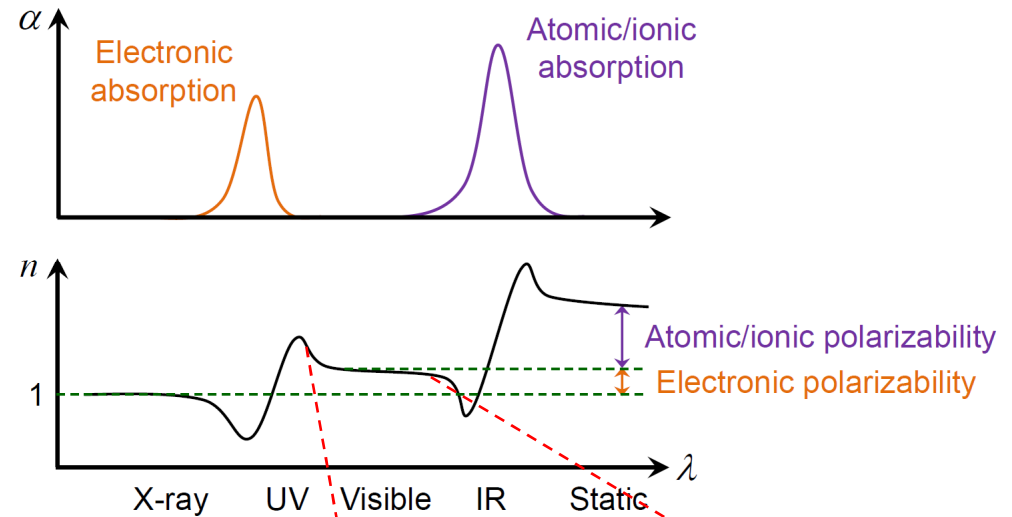
závislost na vlnové délce v širším rozsahu

Pro nízké λ ($\approx 10^{15}$ Hz; $E < E_g$) se projeví excitace elektronů (pro nás hlavní; minulé slidy)

Pro vyšší λ ($\approx 10^{12}$ Hz) se projeví vibrace vazeb (podrobněji kapitola 3)

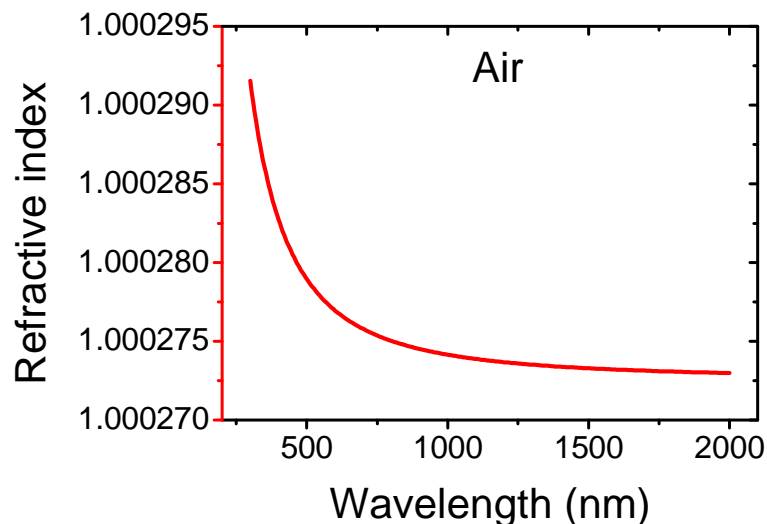
Pro velmi vysoké λ ($\approx 10^6$ Hz) se projeví polarizace celého materiálu (nikoliv pouze el. oblaku), pokud je možná: ionic and dipole relaxation

S rostoucí λ roste absorbce volnými nosiči náboje, pokud jsou přítomny (kapitola 5, podrobněji níže)



Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



podobná závislost jako ta uvedená pro n materiálů se širokým zakázaným pásem platí i pro **n atmosféry** (před opravami kvůli teplotě, obsahu vodní páry, apod.)



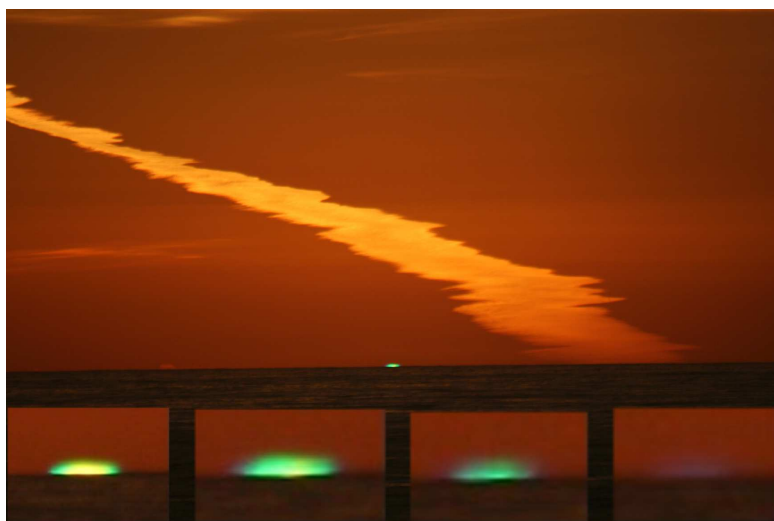
zelené světlo se láme více než červené a žluté, a v okamžiku západu/východu Slunce pronikne nad obzor jako jediné (**green flash**)

Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



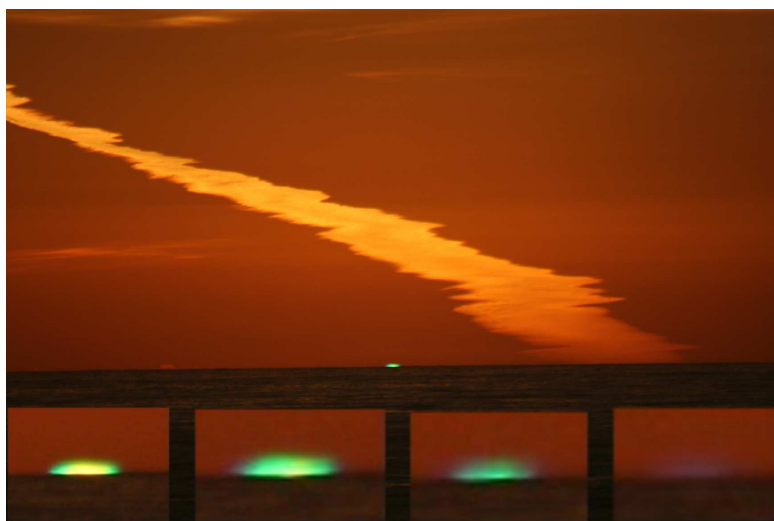
Jev dobře známý od rytin
v knihách Julese Verna
(Le rayon vert, 1882) ...



... až po fotografie z wikipedie

Optické konstanty

závislost na vlnové délce - green flash



„Je to Clorinda,“ řekl s pohnutím Olivier Sinclair, a po krátké napjaté pauze, už klidněji dodal: „a poněvadž má zaměřeno na východ Staffy k přístání, popluje uvnitř a nebude rušit naše pozorování.“

Byla to opravdu Clorinda, která obeplula ostrov Mull na jihu, aby opět zakotvila v malé zátce Clam Shell.

Všichni znovu upřeli svůj pohled na západní obzor.

Slunce klesalo už s rychlostí, která se zdála zvětšovat, čím víc se blížilo k moři. Na vodní hladině se chvěl široký stříbrný pruh vyslaný kotoučem, jehož jas hodil do očí. Z odstínu starého zlata přešel k zlatu třeshňové barvy. Před přivřenými očima se objevovaly rudé kosočtverce a žluté kruhy, které se křížily jako přehavé barvy kaleidoskopu. Lehké vlnité rýhy narysovaly ten druh ocasu vlasatice, který odraz svítla vytváří na povrchu vod. Bylo to jako chomáč stříbrných cetek, ale jeho lesk bledl čím více se blížil ke břehu.

Ani mráček, ani mlha, ani pára, třeba jen sebemenší, nebyly vidět po celém obvodu obzoru. Nic nerušilo čistotu této kruhové čáry, kterou by ani kružítko nenarysovalo jemněji na bílém papíru.

Všichni stáli bez hnutí, dojatí víc, než se dalo tušit, a pohlíželi na sluneční kouli, která se šikmo pohybovala k obzoru, sestoupila ještě a pak na okamžik stanula, jako by zavěšená nad propastí.

Znetvoření, deformace kotouče způsobená lomem paprsků, stávala se víc a víc patrná. Kotouč teď připomínal svou podobou etruské vázy plných boků, jejichž dno je ponořeno do vody.

Nebylo pochyb, že přírodní úkaz se dostaví co nevidět. Nic už nemůže porušit tento krásný západ zářícího nebeského tělesa! Nic už nezastíní poslední zelený paprsek!!

Slunce brzy zmizelo na půl pod vodorovnou čárou. Zářivé paprsky, vystřelené zlatými šípky, dotýkaly se nejkrajnějších skalin ostrova Staffy.

Strmé břehy Mullu a hřeben Ban Moru v pozadí zrudly jako by zaplanuly ohněm.

Konečně zbýval už jen tenoučký úsek nejvrchnějšího oblouku nad mořskou hladinou.

„Zelený paprsek! Zelený paprsek!“ jedním hlasem zvolali bratři Melvillovi, Bessi i Partridge, jejichž oči po čtvrt vteřiny zíraly na tuto neporovnatelnou zelenou barvu.

Avšak Olivier a Helena neviděli ten vzácný výjev, který se konečně ukázal po tolika marných pozorováních...

V okamžicích, kdy slunce vrhalo svůj poslední paprsek do prostoru, se setkaly jejich pohledy a oba se zapomněli ve svém pozorování...

Helena viděla černý paprsek vycházející z očí mladého muže, Olivier modrý paprsek vycházející z očí mladé ženy!

Slunce zmizelo docela, ani Olivier, ani Helena neviděli zelený paprsek.

Optické konstanty

fyzikální význam a možné hodnoty

Reálný index lomu n

- fázová rychlost světla v materiálu $v_f = c/n$
- může být $n < 1 \Rightarrow v_f > c$ (teorie relativity tím není narušena: rychlostí přenosu informace není fázová rychlost $\omega(k)/k$, ale grupová rychlost [rychlost vlnových balíků] $d\omega(k)/dk$)
- může být $n < 0$ (některé metamateriály s periodickou strukturou [perioda kratší než vlnová délka])

Extinkční koeficient k

- absorpce vrstvou tloušťky d je dána faktorem $e^{-\alpha d}$
kde absorpční koeficient $\alpha = 4\pi k/\lambda$ (pro dané k tedy absorpce nezávisí na tloušťce, ale na poměru tloušťky a vlnové délky)

Optické konstanty

fyzikální význam a možné hodnoty

jak uvedeno výše, $\varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n+ik)^2$

reálná část permitivity $\varepsilon_1 = n^2 - k^2$ může být záporná

možným důsledkem je **surface plasmon**:

EM vlna šířící se podél rozhraní materiálů s $\varepsilon_1 < 0$ a $\varepsilon_1 > 0$
(rozhraní mezi některými kovy a dielektrikem nebo vzduchem)

surface plasmon resonance: pohlčení p-polarizovaného záření - jeho energie přejde do této vlny (do kolektivní oscilace povrchových elektronů), rezonance pro λ splňující
 $\varepsilon_{1_kov}(\lambda) = -\varepsilon_{1_dielektrikum}(\lambda)$ (a závislost na úhlu dopadu)

localized surface plasmon resonance: místo kovového povrchu kovové nanočástice, rezonance pro λ splňující

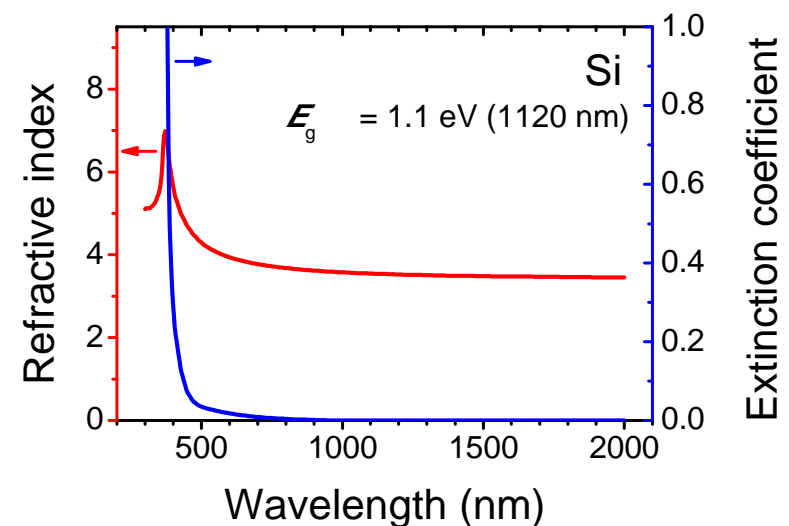
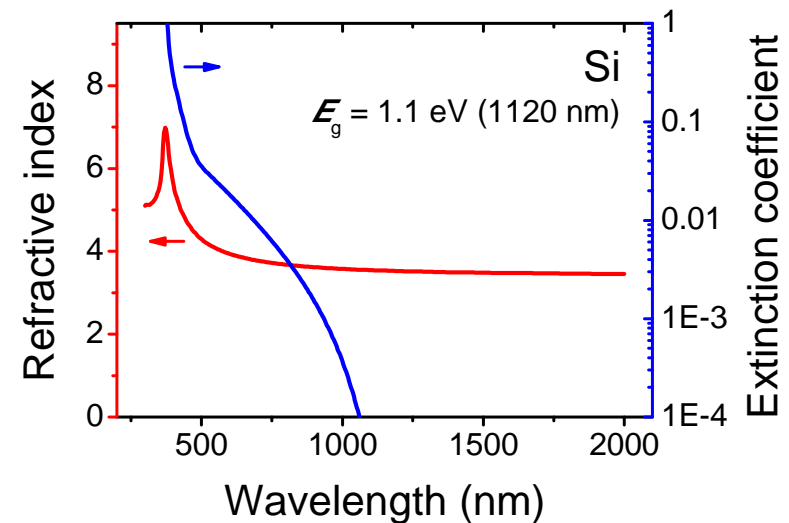
$\varepsilon_{1_nanočástice}(\lambda) = -([m+1]/m)\varepsilon_{1_dielektrikum}(\lambda)$ (a nízké $\varepsilon_{2_nanočástice}$)

$m = 1$ pro dipólovou rezonanci, 2 pro kvadrupólovou, etc.

Optické konstanty

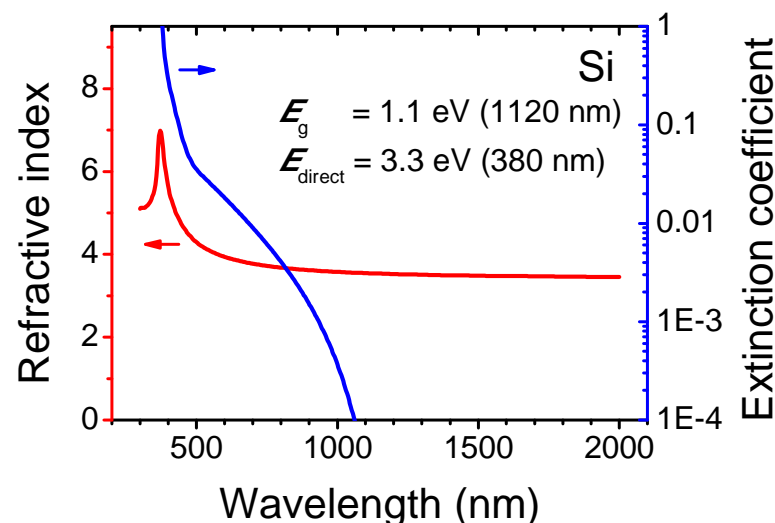
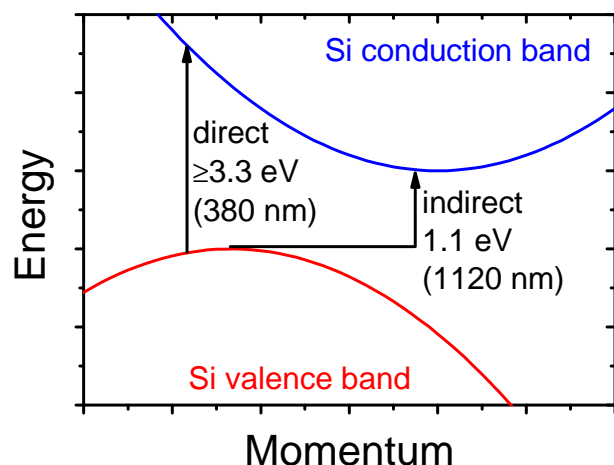
role zakázaného pásu

Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm**



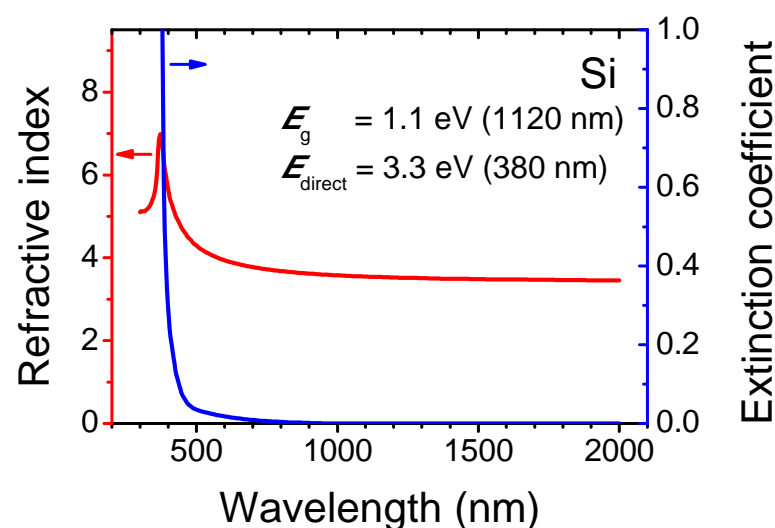
Optické konstanty

role zakázaného pásu



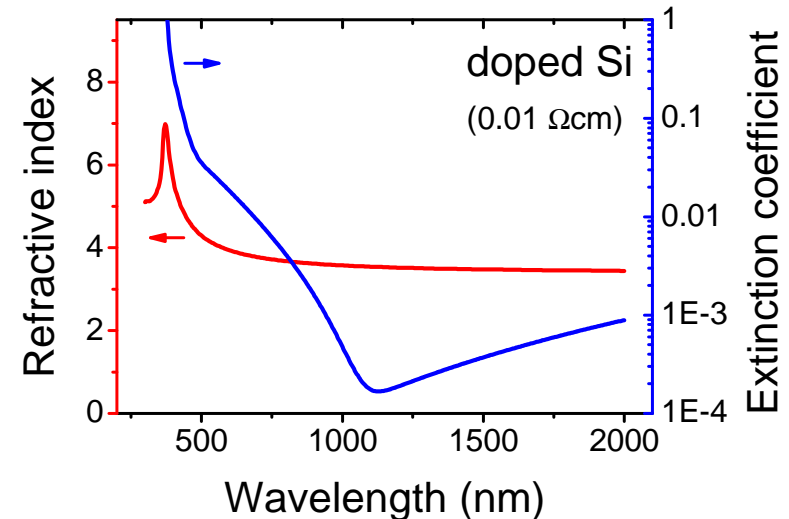
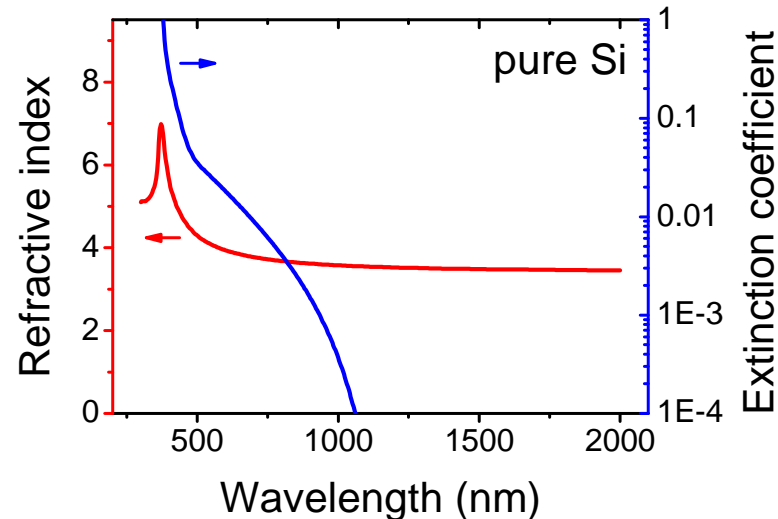
Extinkční koeficient je >0 od **1100 nm**, ale prudce roste až od **400 nm** kdy prudce stoupne pravděpodobnost přechodů - není potřeba změna hybnosti (fonon)

(podrobnosti v kapitole 6)



Optické konstanty

závislost na dopování



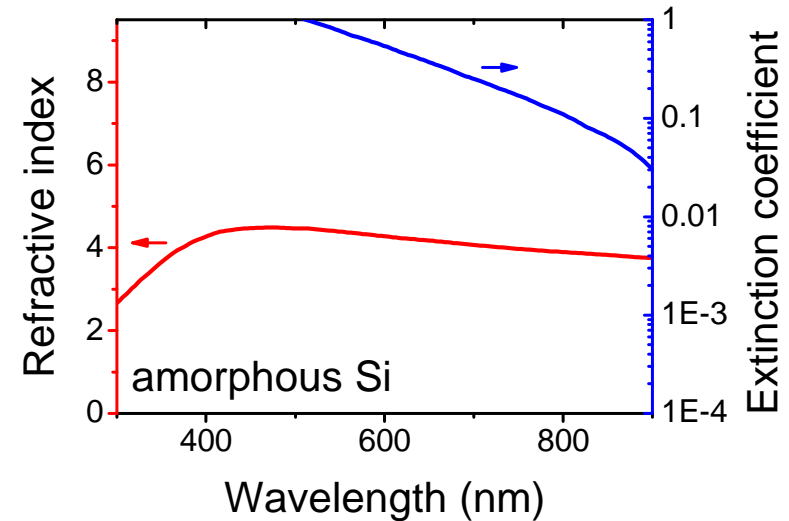
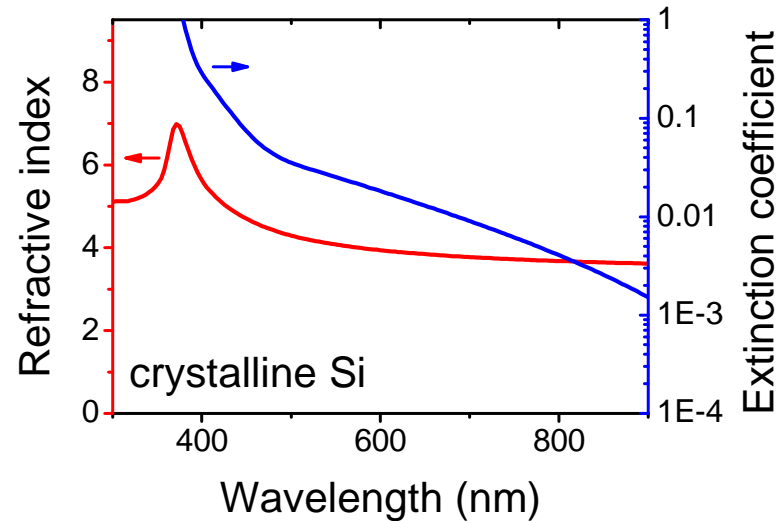
Závislost na koncentraci volných nosičů náboje:
snižují průhlednost pro dlouhé vlnové délky (nízké energie)

podrobnosti / rovnice v kapitole 5

$$(\varepsilon_2 = 2nk \text{ [při skoro konstantním } n] \cong \hbar^3 \sigma_{\text{dc}} / \varepsilon_0 \tau^2 E^3)$$

Optické konstanty

závislost na krystalinitě



Závislost nejen na složení a krystalové soustavě,
ale také na velikosti krystalů

Optické konstanty

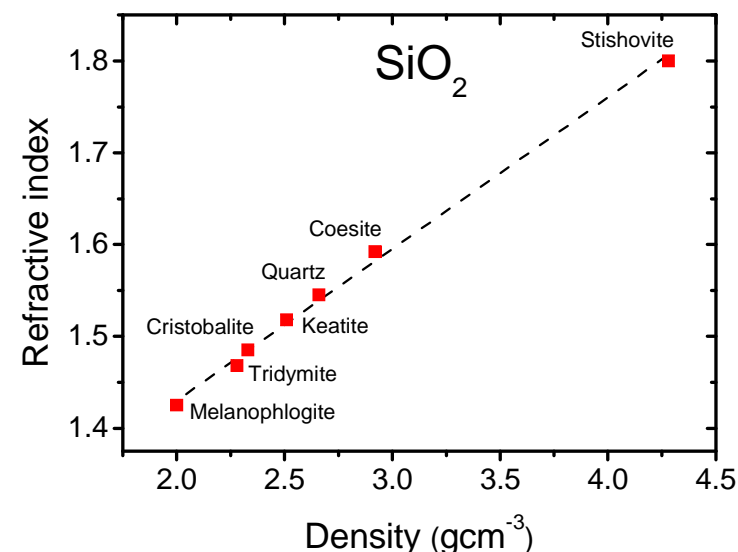
závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

kvantifikace: Lorentz-Lorenz
(Clausius-Mossotti) relationship

$$(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = 4\pi N\alpha/3$$

- N je hustota polarizovatelných částic
- α je jejich polarizovatelnost (dipólový moment $p = \alpha E$)
- α se z historických důvodů často udává v m^3 (součin $N\alpha$, polarizovatelnost na jednotku objemu, je tedy skutečně bezrozměrný), v SI je nutno pravou stranu vydělit $4\pi\varepsilon_0$.



Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál daného složení
existuje v oblasti kde je materiál
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

kvantifikace: Lorentz-Lorenz
(Clausius-Mossotti) relationship

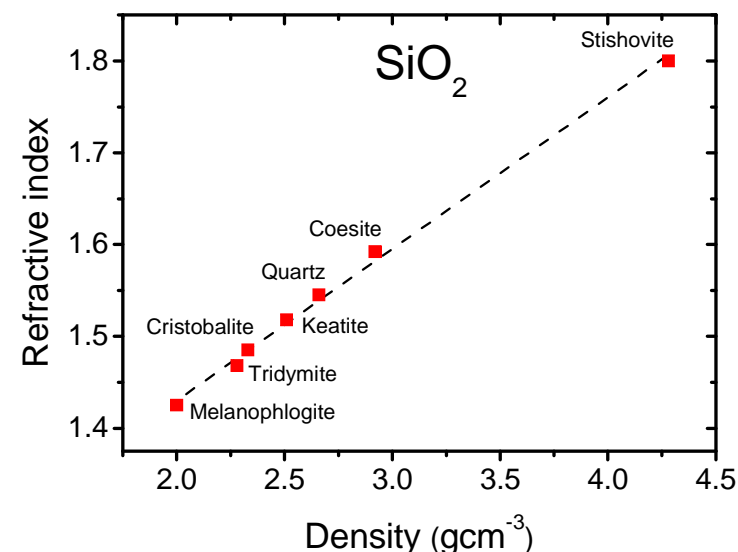
$$(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = 4\pi N\alpha/3$$

$\varepsilon = n^2$ ($k = 0$ - viz "oblast kde je materiál průhledný") a

$n = n_0 + x$ kde $x \ll n_0 \Rightarrow$

$$(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2) = (n^2 - 1)/(n^2 + 2) \approx (n_0^2 - 1)/(n_0^2 + 2) + 6n_0x/(n_0^2 + 2)^2$$

(zmíněná & ukázaná lineární závislost)

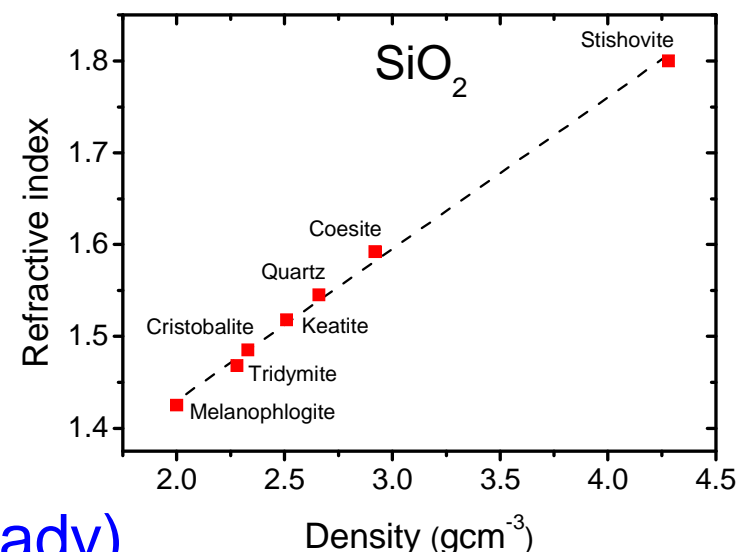


Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

větší hustotě a indexu lomu zároveň
odpovídá užší zakázaný pás
(zde rovnice vynecháme ... raději příklady)



Příklad 1: SiO₂ (hustota a n viz obrázek)

quartz $E_g = 10.1$ eV

stishovite $E_g = 8.9$ eV

Příklad 2: TiO₂

rutile 4.2 gcm⁻³, $n = 2.71$, $E_g = 3.0$ eV

anatase 3.9 gcm⁻³, $n = 2.52$, $E_g = 3.2$ eV

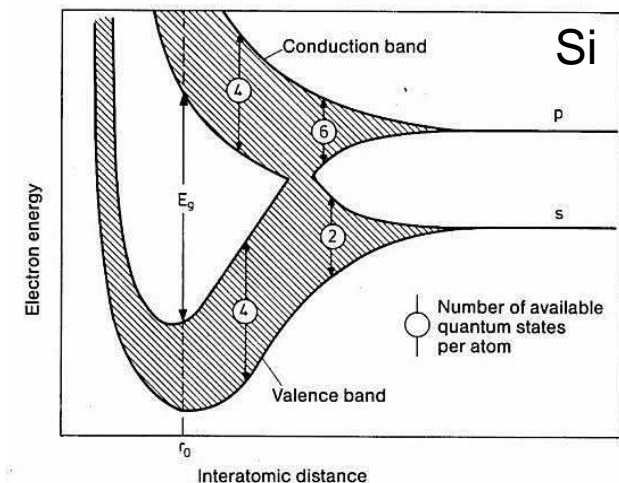
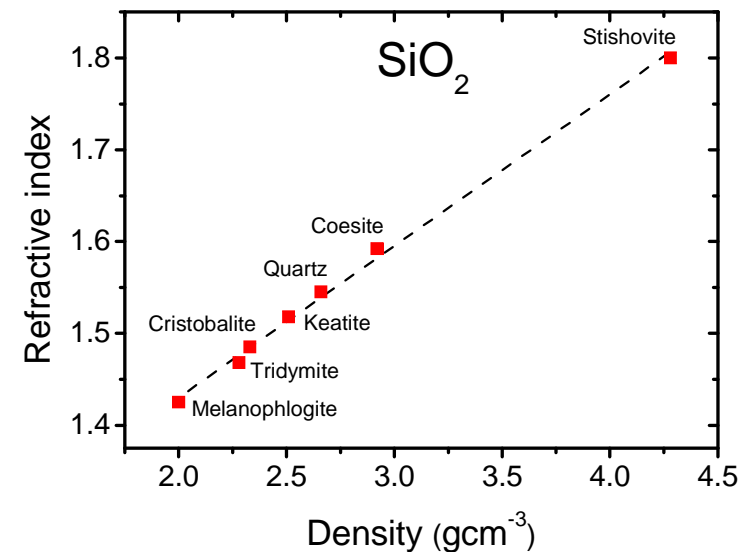
Optické konstanty

závislost na hustotě

pro materiál **daného složení**
existuje **v oblasti kde je materiál**
průhledný ($E < E_g$) téměř lineární
závislost indexu lomu na hustotě

větší hustotě a indexu lomu zároveň
odpovídá užší zakázaný pás

řeč je o různých fázích téhož materiálu
(lokální energetická minima), nikoliv o
stlačování téže fáze ... tam je závislost
 E_g (viz obrázek) a n na hustotě
nemonotónní



Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\varepsilon-1)/(\varepsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji: kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?
To nevadí že relativní **permitivita pak vychází nekonečná?**

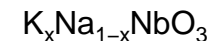
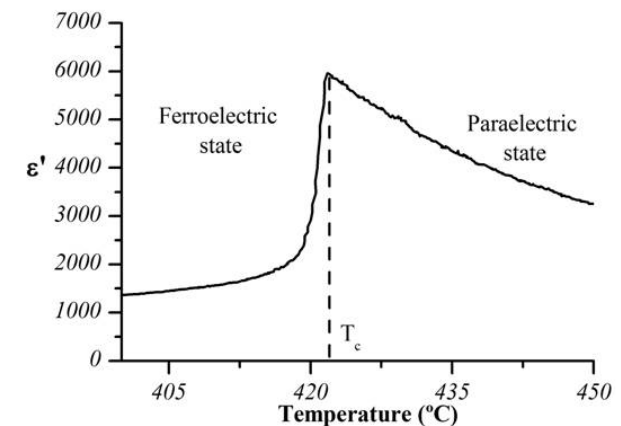
Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?

Permitivita pak skutečně vychází nekonečná. V praxi (opravy vyššího řádu, teplotní fluktuace) "jen" extrémně vysoká.

Náhodná výchylka iontů je pak zdrojem vysokých elektrostatických sil (vyšších než jsou elastické síly snažící se obnovit rovnovážnou polohu), výchylka se tedy stane permanentní (nalezení nové rovnovážné polohy) a materiál změní svůj permanentní dipólový moment (charakterizující jeho feroelektricitu) \Rightarrow **dojde k fázovému přechodu.**



Polarization catastrophe

O 3-4 slidy výše byl uveden vztah $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) = 4\pi N\alpha/3$

Pravá strana se může libovolně spojitě měnit (nejpřirozeněji kvůli závislosti $N\alpha$ na teplotě) ... co když je rovna jedné?

Permitivita pak skutečně vychází nekonečná. V praxi (opravy vyššího řádu, teplotní fluktuace) "jen" extrémně vysoká.

Viz též paralelu mezi feroelektricitou a feromagnetismem
nekonečná rel. permitivita při feroelektrické transformaci



nekonečná susceptibilita při feromagnetické transformaci

$$\epsilon \sim 1/(T-T_C) \text{ pro } T > T_C$$



$$\chi \sim 1/(T-T_C) \text{ pro } T > T_C \text{ (Curie-Weiss law)}$$

pojem Curieova teplota, T_C , se také používá v obou případech

Interakce světla s rozhraním

Fresnelovy koeficienty pro amplitudu odraženého světla

r_p : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu p-složky

r_s : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu s-složky

pro intenzitu (místo amplitudy): R_p , R_s

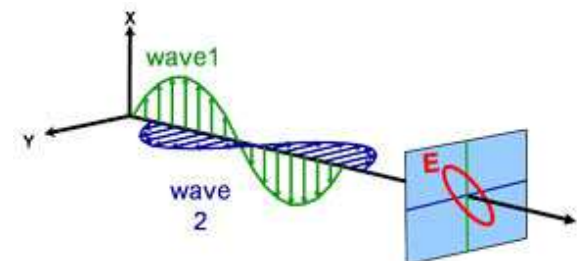
Fresnelovy rovnice

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

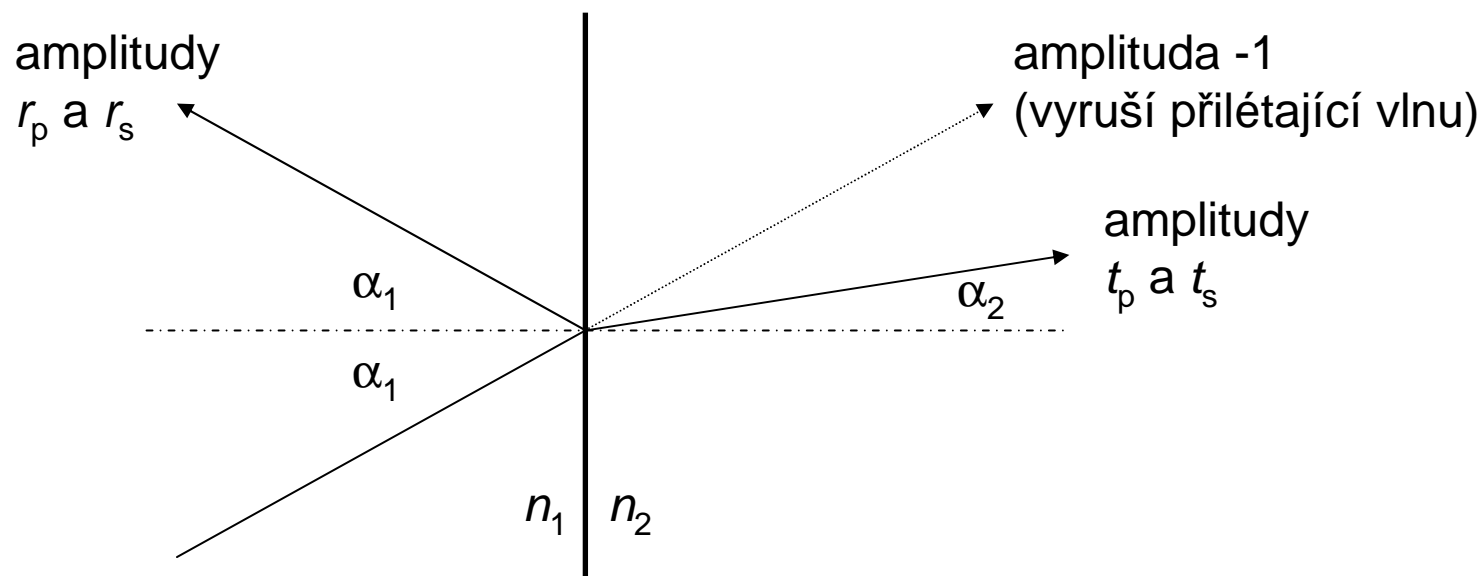
kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$

Kde se vezmou?



Kde se vezmou Fresnelovy rovnice

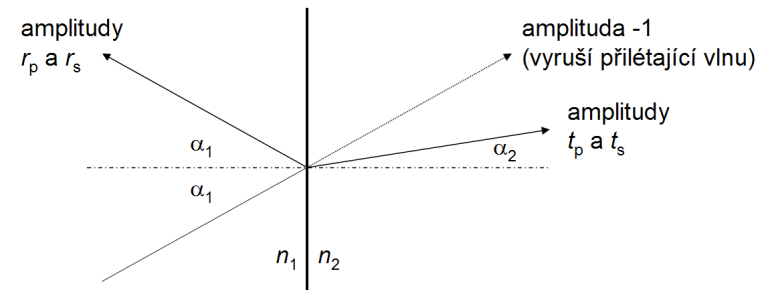
Kmity nábojů na rozhraní obou materiálů jsou zodpovědné za tři nové paprsky (kolmé na směr kmitů): dva nové reálně pozorované, a jeden který se vyruší s původně přilétajícím



Kde se vezmou Fresnelovy rovnice

$$r_s / t_s = r_p / [t_p \cdot \cos(\alpha_1 + \alpha_2)]$$

Z kmitů v rovině dopadu, které způsobily procházející paprsek, je jen část zdrojem odraženého (proto cos). Kmity kolmé na rovinu dopadu tento problém nemají - jsou kolmé na všechny paprsky současně.



$$t_s = t_p \cdot \cos(\alpha_1 - \alpha_2)$$

Cos ze stejného důvodu (výše šlo o průmět procházejícího paprsku do směru odraženého, nyní do směru přilétajícího).

$$r_s^2 + t_s^2 = 1 \quad \text{a} \quad r_p^2 + t_p^2 = 1$$

Zákon zachování energie

⇒ **4 rovnice pro 4 neznámé r_s , t_s , r_p , t_p**
(včetně Snellova zákona 5 rovnic pro 5 neznámých včetně α_2)

Interakce světla s rozhraním

Fresnelovy koeficienty pro amplitudu odraženého světla

r_p : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu p-složky

r_s : (komplexní) Fresnelův koeficient odrazu s-složky

pro intenzitu (místo amplitudy): R_p , R_s

Fresnelovy rovnice

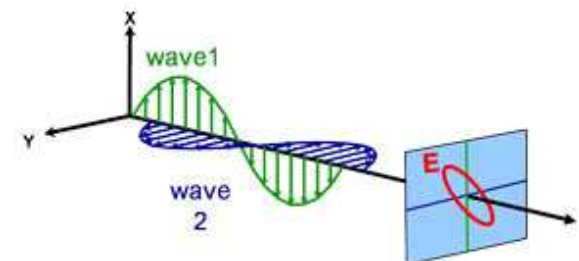
$$r_p = (n_1 \cos \alpha_2 - n_2 \cos \alpha_1) / (n_1 \cos \alpha_2 + n_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (n_1 \cos \alpha_1 - n_2 \cos \alpha_2) / (n_1 \cos \alpha_1 + n_2 \cos \alpha_2)$$

kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$

Jak se vyjadřuje změna polarizace po odrazu?

pomocí veličin Ψ a Δ : $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$



Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

Bez znalosti Fresnelových rovnic:

volné nosiče náboje nepustí EM pole dovnitř materiálu
(Faradayova klec)



EM pole musí jít na povrchu k nule



přilétající a odlétající vlna se musí vyrušit



odlétající vlna musí mít stejnou amplitudu (a opačnou fázi)
jako přilétající



odrazivost $R = |r|^2$ je rovna (v praxi blízka) 1

Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

Soulad s Fresnelovými rovnicemi

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

Velmi nízká reálná část \mathbf{n}_2 (např. stříbro - viz obrázek) \Rightarrow
čitatel a jmenovatel zlomků se liší především znaménkem
imaginární části \Rightarrow jejich absolutní hodnoty se skoro neliší

Extrémní (\Rightarrow jednoduchý) případ

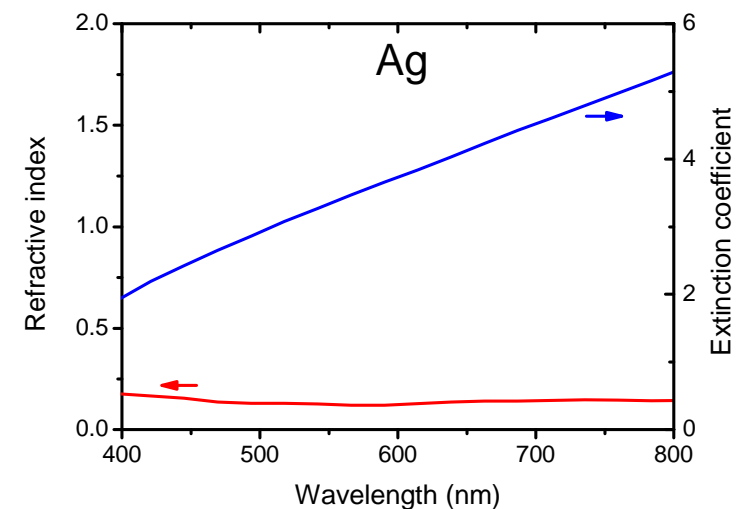
$$n_1 = 1, n_2 = 0 + ik, \alpha_1 = \alpha_2 = 0$$

\Downarrow

$$r_p = r_s = (1 - ik) / (1 + ik)$$

\Downarrow

$$R_p = |r_p|^2 = R_s = |r_s|^2 = 1$$

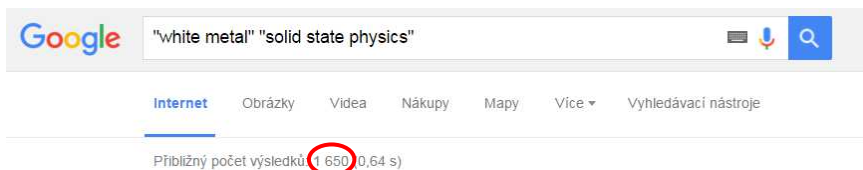
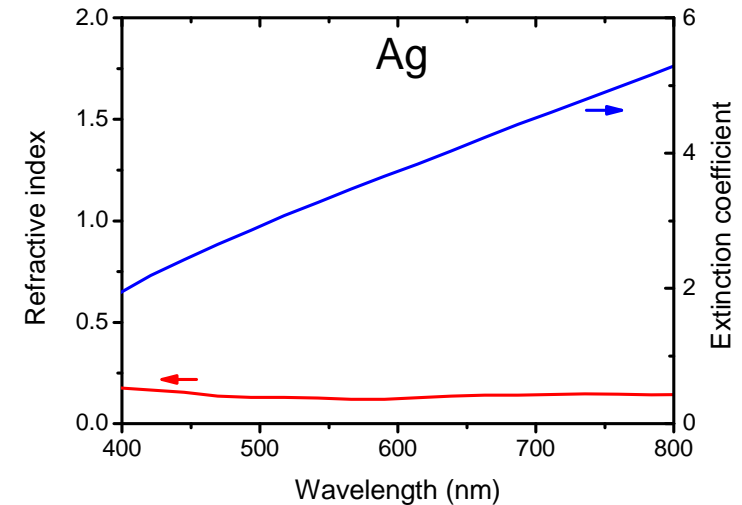


Proč jsou kovy lesklé

(\Leftrightarrow proč mají vysokou odrazivost)

U kovů jako je stříbro je odrazivost všech vlnových délek podobná (protože je všude blízká 1), kovy se proto jeví **bílé**.

Zdá se že většina lidí se o ně nezajímá kvůli fyzikální podstatě ...

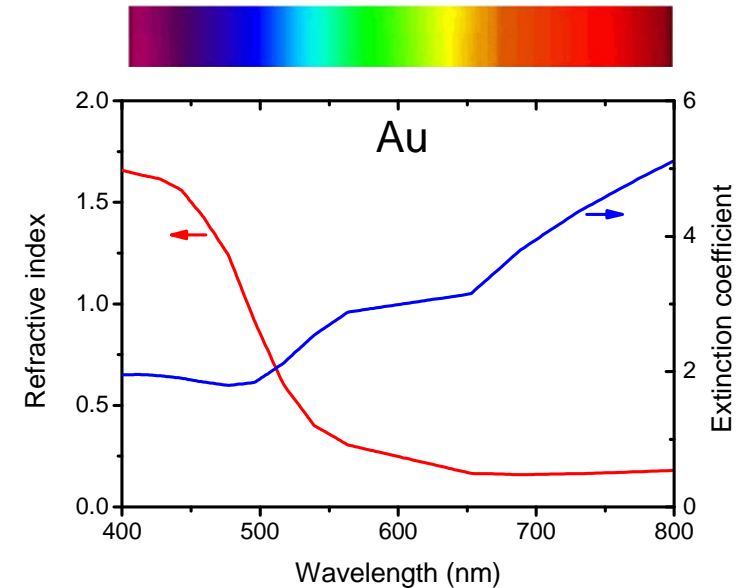


nemluvě o vyhledávání "white metal" "women"

Proč je zlato zlaté

Protože $k \gg n$ zde platí jen v části viditelného spektra (od zelené do červené, tj. kolem žluté)

Ve zbytku viditelného spektra je sice $k > n$ (plazmová frekvence je až v UV), ale jen mírně

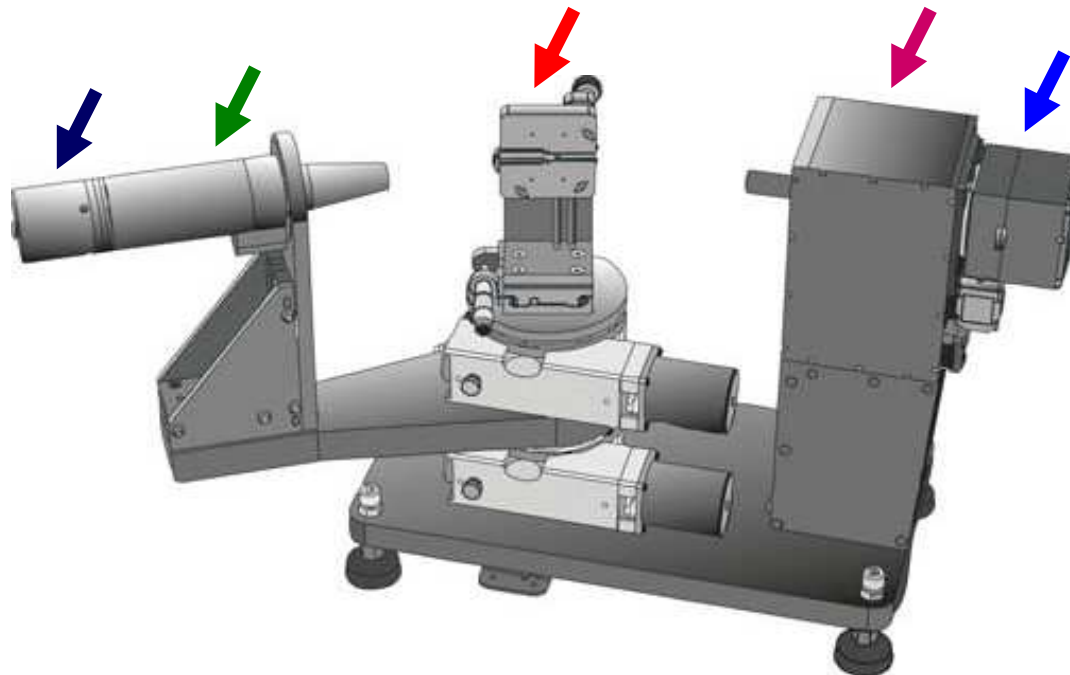


Konstrukce elipsometru

příklad pro J.A. Woollam VASE

Pro připomenutí: měří změnu polarizace vyjádřenou veličinami Ψ a Δ : $\rho = r_p / r_s = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}$

Monochromator → **Polarizer** → **Autoretarder** (mění fázový rozdíl p a s složky) → **Sample** → **Analyzer** → **Detector**



Zpracování surových dat

objemový materiál

Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro objemový materiál?

v ideálním případě (nulová drsnost, žádná povrchová oxidace) to jde přímo, invertováním Fresnelových rovnic:

$$r_p (n_1=1, n_2=n, \alpha_1), r_s (n_1=1, n_2=n, \alpha_1)$$

↓

$$\varepsilon = n^2 = (n+ik)^2 = \sin^2 \alpha_1 [1 + \tan^2 \alpha_1 (1-\rho)/(1+\rho)]$$

Zpracování surových dat

tenké vrstvy

Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro (multi)vrstvy?

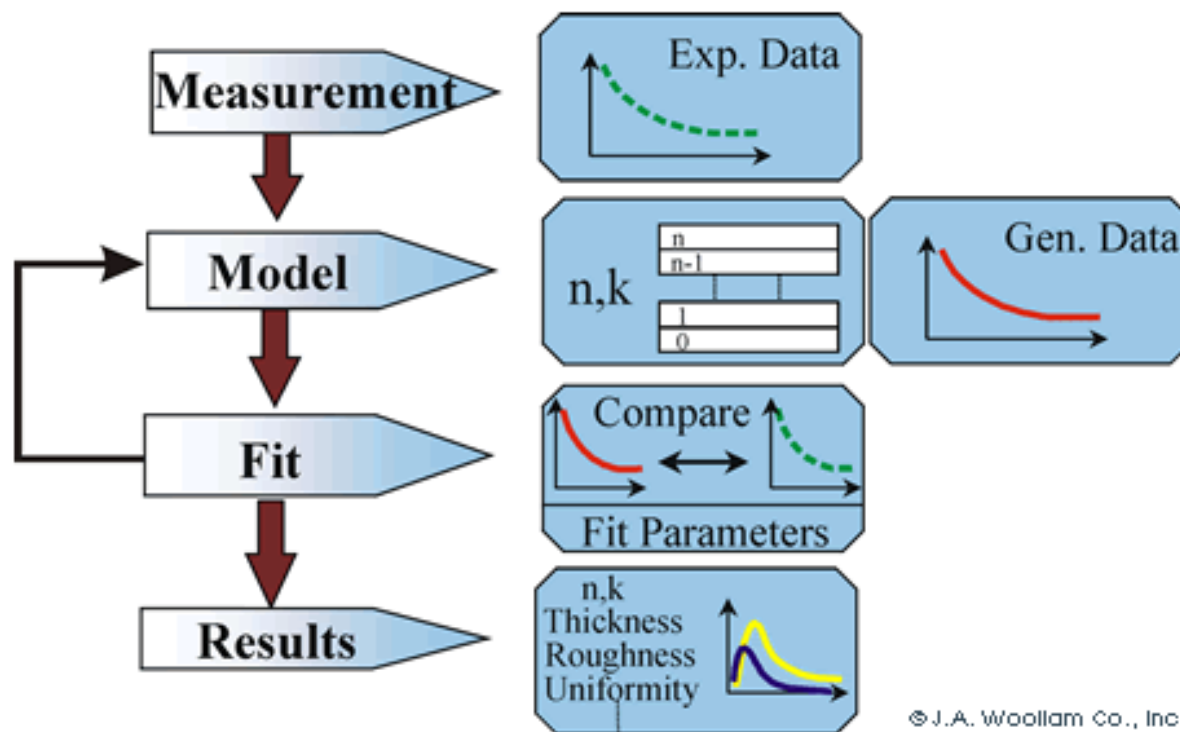
volba optického modelu (počet a charakter vrstviček) a
iterativní proces minimalizující rozdíl mezi

- (1) $\Psi(\lambda)$ a $\Delta(\lambda)$ naměřenými a
- (2) $\Psi(\lambda)$ a $\Delta(\lambda)$ vypočítanými z Fresnelových rovnic pro
parametry odhadnuté pro každou vrstvičku optického
modelu: $n(\lambda)$, $k(\lambda)$, tloušťka, atd.

Zpracování surových dat tenké vrstvy

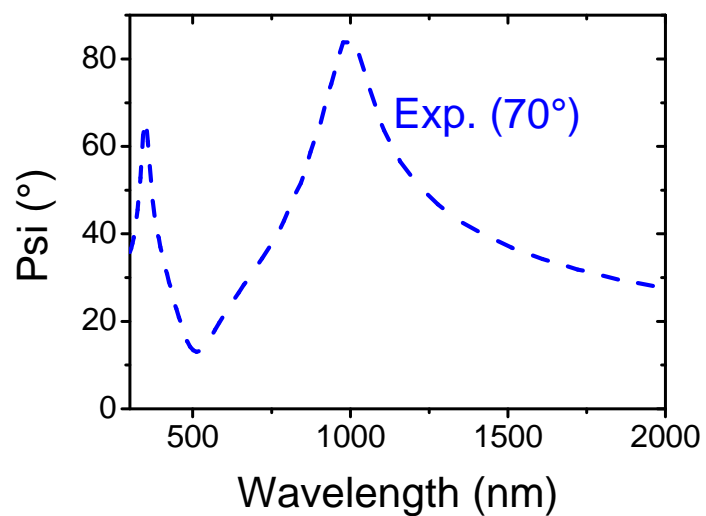
Jak se převádí $\rho = r_p / r_s$ na n a k pro (multi)vrstvy?

volba optického modelu (počet a charakter vrstviček) a
iterativní proces



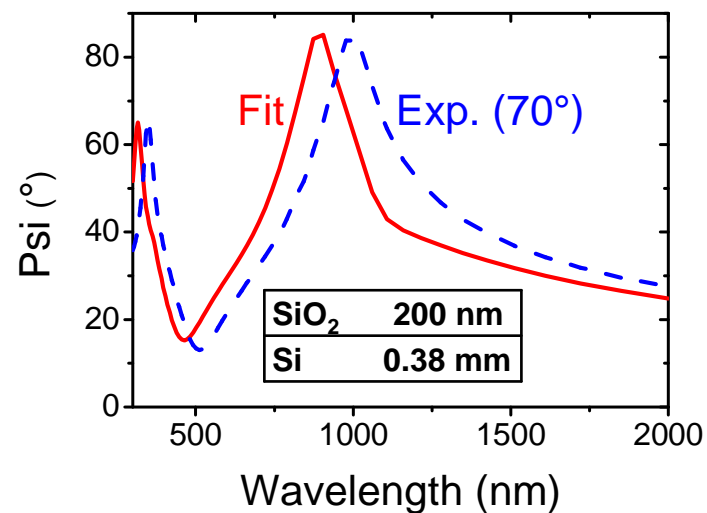
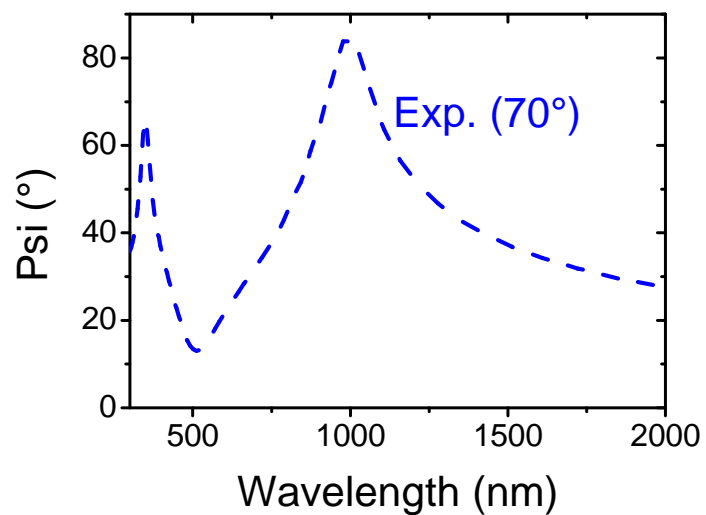
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



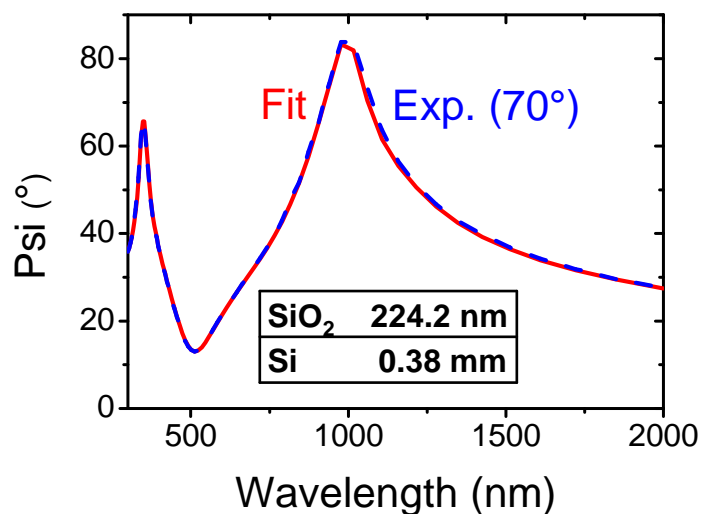
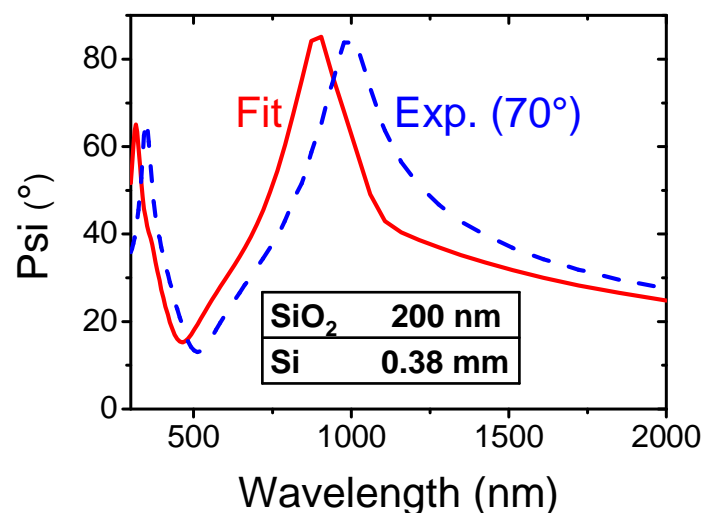
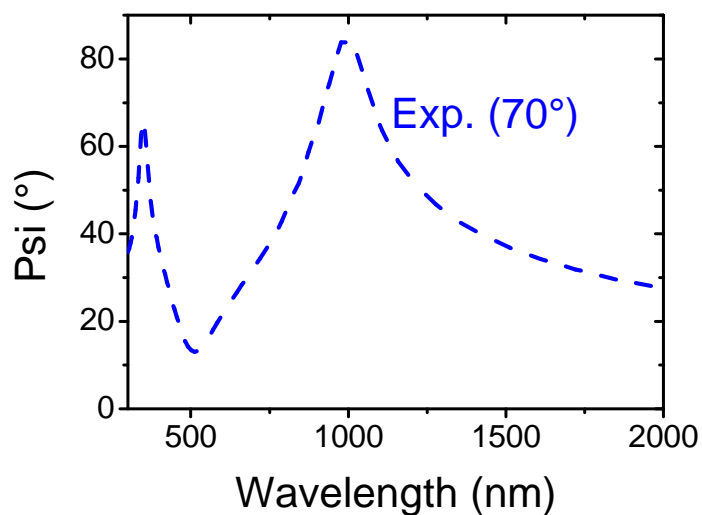
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



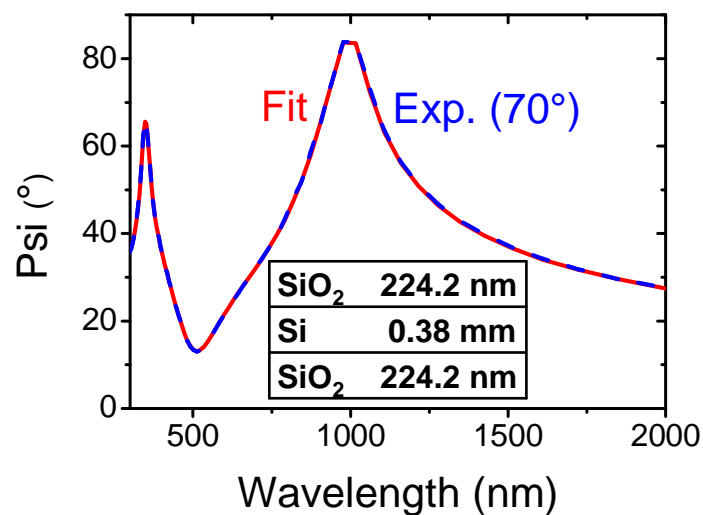
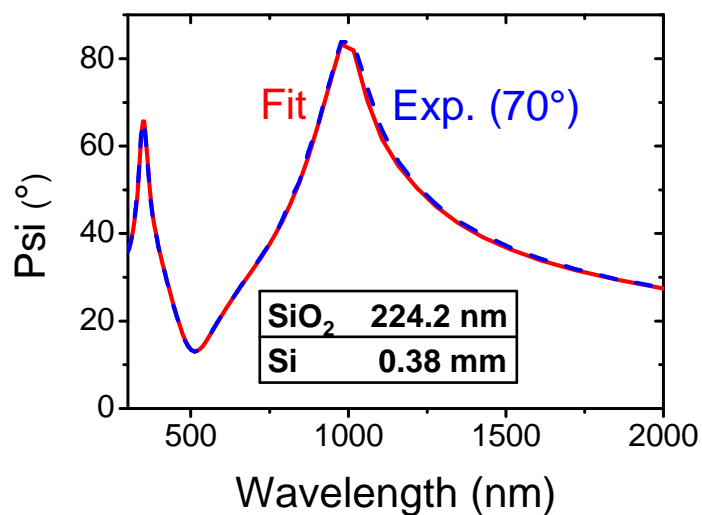
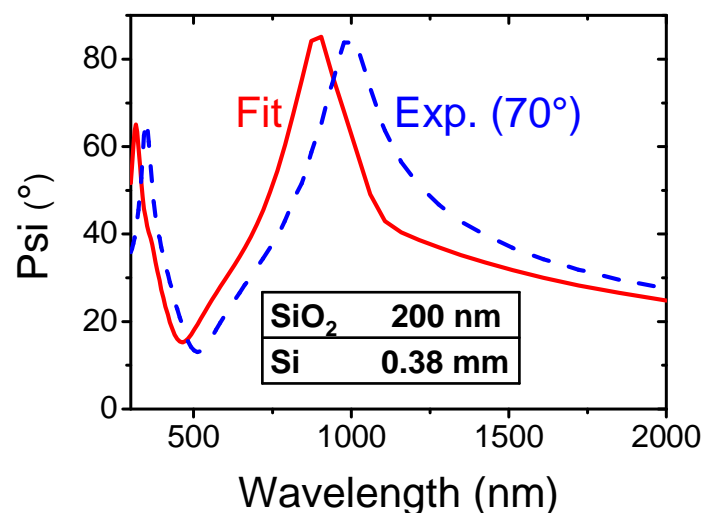
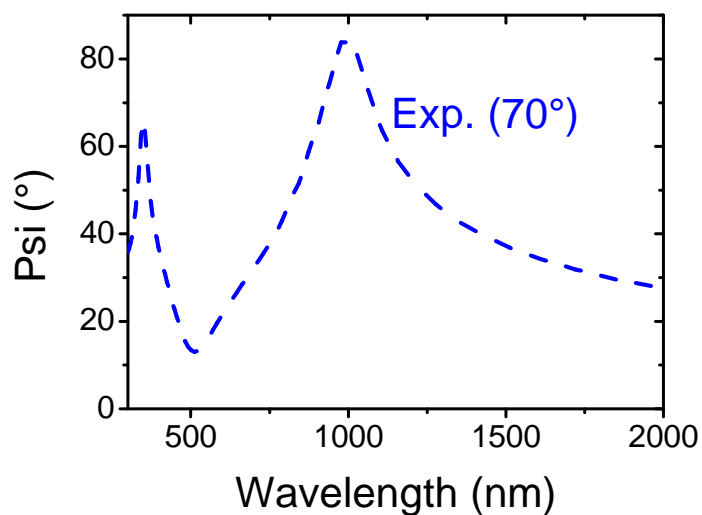
Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)



Zpracování surových dat

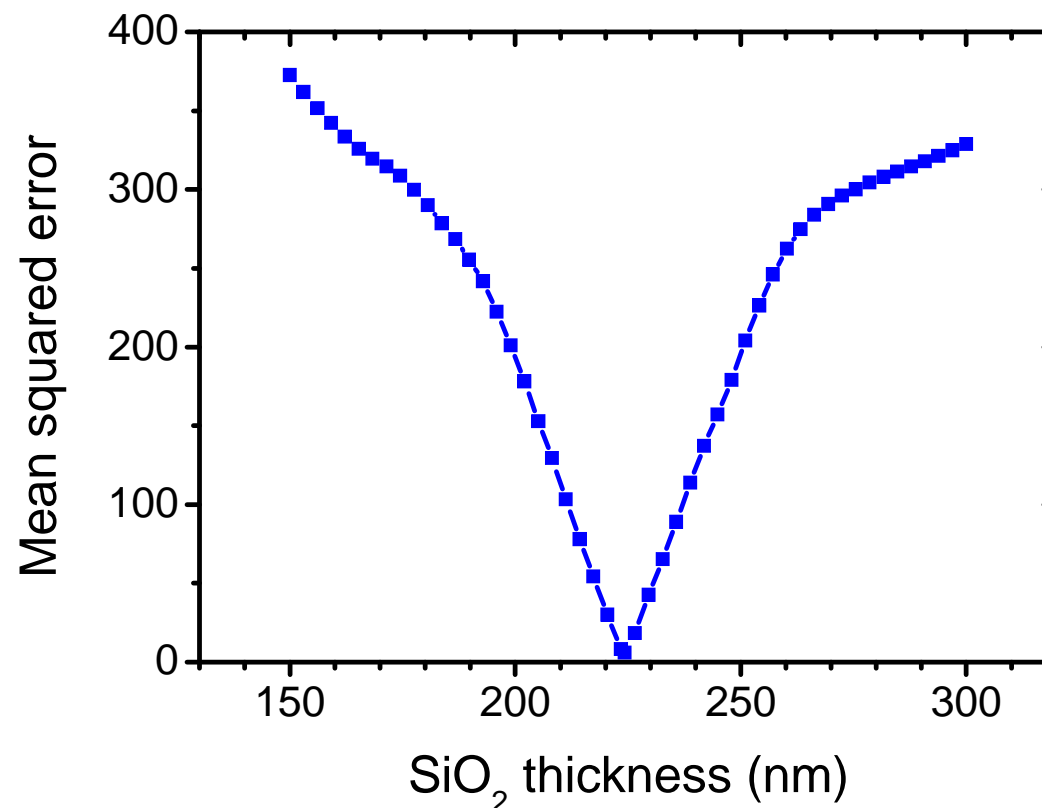
příklad (oxidace Si)



Zpracování surových dat

příklad (oxidace Si)

"uniqueness fit" : závislost rozdílu mezi naměřenými a nafitovanými daty na tloušťce SiO_2



SiO ₂	224.2 nm
Si	0.38 mm
SiO ₂	224.2 nm

Disperzní vztahy

motivace

Problém (měření při N vlnových délkách, průhledný materiál):
 $2N+1$ neznámých pro každou vrstvičku: $N \times n$, $N \times k$, tloušťka
... ale jen ...

$2N$ rovnic pro každý úhel měření: $N \times \Psi$, $N \times \Delta$

Řešení 1: měřit při více úhlech dopadu
(3 úhly \Rightarrow $6N$ rovnic, stále $2N+1$ neznámých)

Pomáhá to a dělá se to, ale jednoduché to není:

- data pro různé úhly nejsou zcela nezávislá (rovnice si jsou tak podobné, že roste role přesnosti měření / šumu)
- citlivost je vysoká hlavně kolem Brewsterova úhlu ($r_p = 0$)
- pro multivrstvy je neznámých více než $2N+1$

Disperzní vztahy

motivace

Problém (měření při N vlnových délkách, průhledný materiál):
 $2N+1$ neznámých pro každou vrstvičku: $N \times n$, $N \times k$, tloušťka
... ale jen ...

$2N$ rovnic pro každý úhel měření: $N \times \Psi$, $N \times \Delta$

Řešení 2 : disperzní vztahy $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$
[nebo $n(E)$ a $k(E)$ nebo $\varepsilon_{1,2}(\lambda)$ nebo $\varepsilon_{1,2}(E)$]

Tohle opravdu pomáhá:

- náhrada $2N$ neznámých několika parametry těchto vztahů
- parametry mohou mít zajímavý fyzikální význam
- šum v naměřených datech se nezobrazí do nafitovaných

Disperzní vztahy

výběr

Cauchy (průhledné materiály - široký zakázaný pás)

$$n = A_n + B/\lambda^2 + C/\lambda^4$$

$$k = A_k e^{B_k(E-E_g)} \text{ (Urbach tail, fakticky se fituje jen } A_k \text{ a } B_k: E_g \text{ není nezávislé)}$$

Lorentz (kovy)

$$\varepsilon = ABE_n / (E_n^2 - E^2 - iBE)$$

Drude (volné nosiče náboje)

$$\varepsilon = AB / (-E^2 - iBE)$$

Drude (ekvivalentní tvar obsahující rezistivitu - v.t. výše)

$$\varepsilon = -\hbar^2 / [\varepsilon_0 \rho (\tau E^2 + i\hbar E)] \text{ kde } \rho = m^* / nq^2 \tau = 1 / q\mu n$$

Disperzní vztahy

výběr

Tauc - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = ABE_n E^{-1} (E-E_g)^2 / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] \quad E \geq E_g$$

$$\varepsilon_2 = 0 \text{ (není ale důvod nezahrnout Urbach tail, viz Cody-Lorentz)} \quad E < E_g$$

Cody - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = \underbrace{ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2]}_{\text{Lorentz term, } L(E)} \underbrace{(E-E_g)^2 / [(E-E_g)^2 + E_p^2]}_{\text{Cody term, } G(E)} \quad E \geq E_g + E_t$$

$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) \underbrace{(E_g + E_t)/E \exp[(E-E_g-E_t)/E_u]}_{\text{(Urbach tail)}} \quad E < E_g + E_t$$

Gaussian (vibrace vazeb v IR spektru [alternativa k Lorentzovi])

$$\varepsilon_2 = A \exp[-(E/\sigma - E_n/\sigma)^2] - A \exp[-(E/\sigma + E_n/\sigma)^2]$$

proč jen ε_2 : ve všech případech ε_1 z Kramers-Kronigova vztahu (viz níže)

Disperzní vztahy

Cody-Lorentz podrobněji

Tauc - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

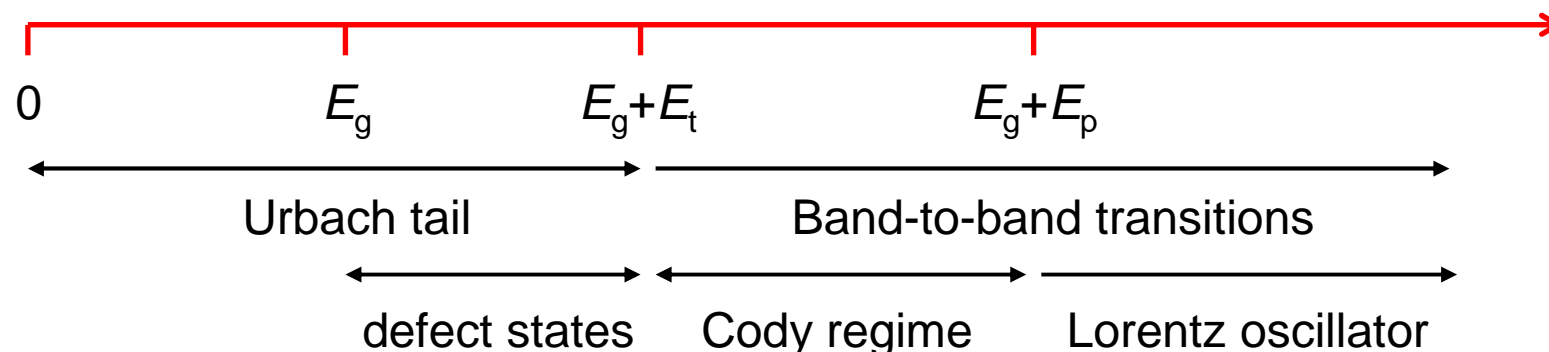
$$\varepsilon_2 = ABE_n E^{-1} (E-E_g)^2 / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] \quad E \geq E_g$$

$$\varepsilon_2 = 0 \quad (\text{není ale důvod nezahrnout Urbach tail, viz Cody-Lorentz}) \quad E < E_g$$

Cody - Lorentz (materiály se zakázaným pásem)

$$\varepsilon_2 = \underbrace{ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2]}_{\text{Lorentz term, } L(E)} \underbrace{(E-E_g)^2 / [(E-E_g)^2 + E_p^2]}_{\text{Cody term, } G(E)} \quad E \geq E_g + E_t$$

$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) \underbrace{(E_g + E_t)/E \exp[(E-E_g-E_t)/E_u]}_{\text{(Urbach tail)}} \quad E < E_g + E_t$$

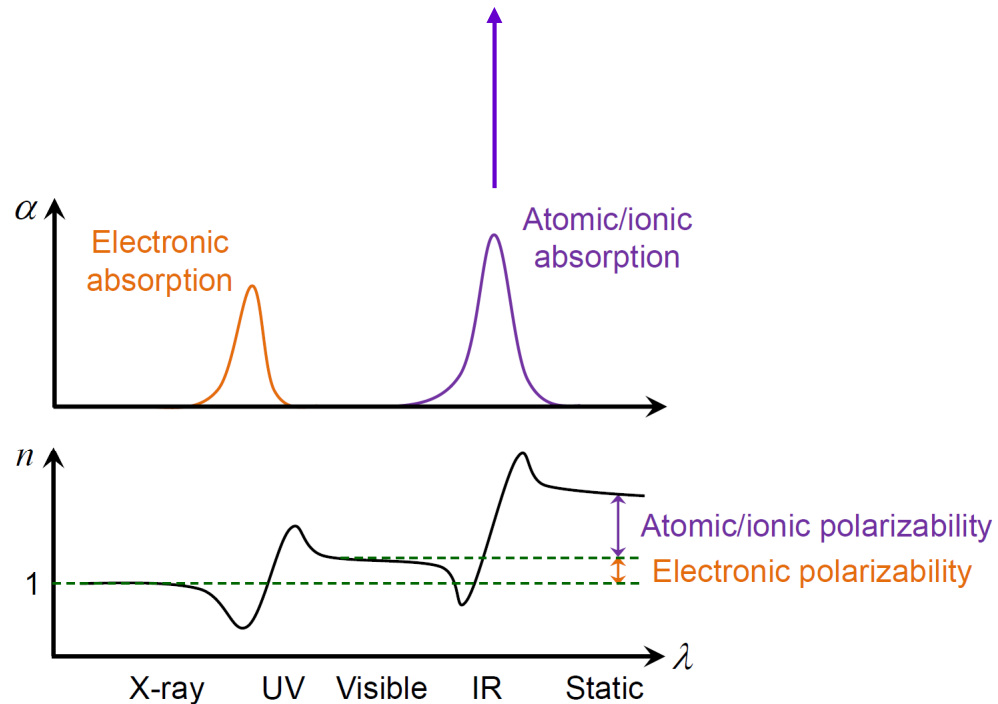


Disperzní vztahy výběr

Gaussian

(vibrace vazeb v IR spektru, tj. Atomic/ionic absorption na obrázku z úvodu kapitoly [alternativa k Lorentzovi])

$$\varepsilon_2 = A \exp[-(E/\sigma - E_n/\sigma)^2] - A \exp[-(E/\sigma + E_n/\sigma)^2]$$



Disperzní vztahy

Kramers-Kronig relations pro permitivitu

Kramers-Kronigovy vztahy umožňují vypočítat (až na integrační konstantu) reálnou část funkce z její imaginární části a naopak

$$\chi_1(\omega) = \frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_2(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad \chi_2(\omega) = -\frac{1}{\pi} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi_1(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

P: Cauchy principal value (limita integrálu pro meze jdoucí k ∞)

Matematik: pro platnost vztahů existují podmínky (funkce je analytická v horní nebo dolní polorovině, v $\pm\infty$ jde k nule jako $1/|\omega|$ nebo rychleji), z disperzních vztahů výše je splňují všechny kromě Cauchyho (v praxi to jeho používání nevadí)

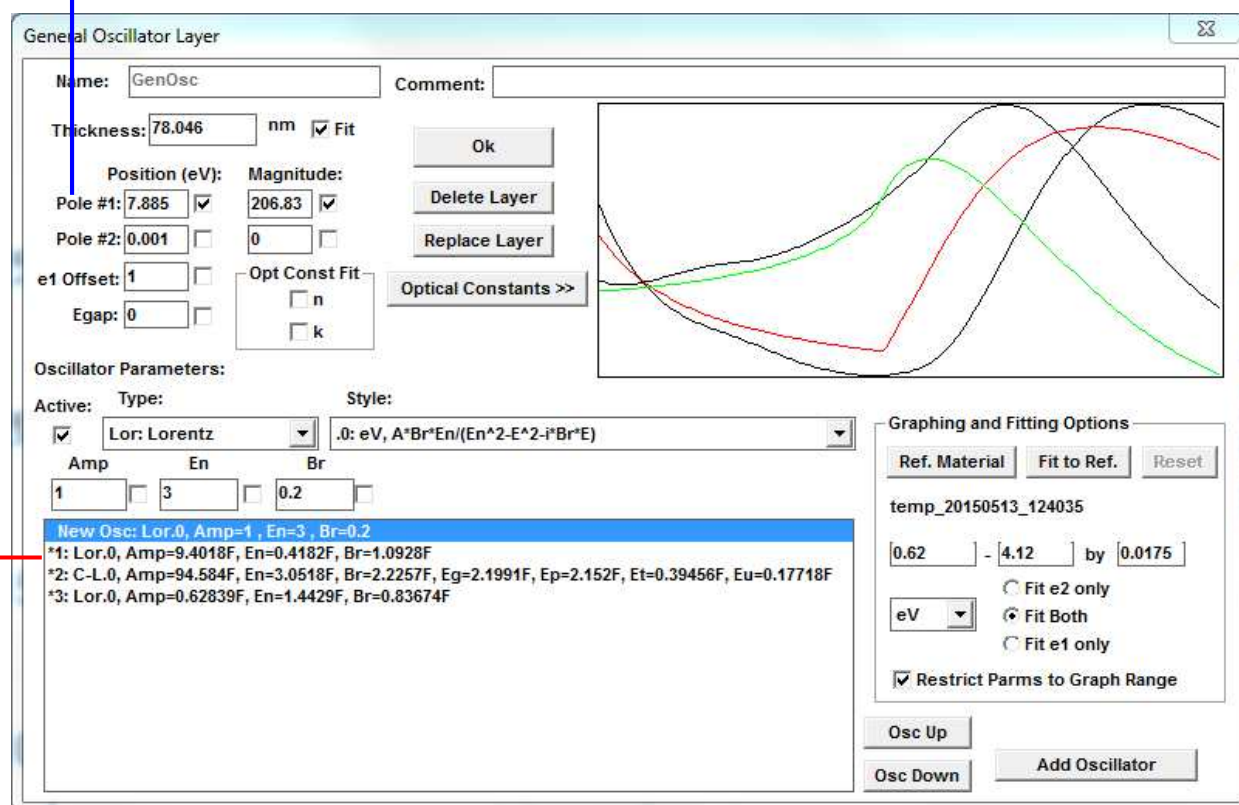
Fyzik: lze ukázat že platnost vztahů je vyžadována kauzalitou (materiál nesmí s EM polem interagovat před jeho zapnutím)

Integrační konstantou je permitivita v ∞ (daleko od frekvence na které je Lorentzův, Cody-Lorentzův, atd. oscilátor centrován)

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Příklad pro VO₂: 1 Cody-Lorentzův oscilátor + 2 Lorentzovy
e1 offset nebo "pole oscillator" jako jeho ekvivalent:
výše zmíněná integrační konstanta



Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Kombinovat (v zájmu co nejhezčího fitu) nefyzikálně mnoho oscilátorů (**overfitting**) ovšem žádoucí není

Freeman Dyson: "I asked Fermi whether he was not impressed by the agreement between our calculated numbers and his measured numbers. He replied, "How many arbitrary parameters did you use for your calculations?" "Four." He said, "I remember my friend Johnny von Neumann used to say, **with four parameters I can fit an elephant**, and with five I can make him wiggle his trunk." With that, the conversation was over."

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Freeman Dyson: "... with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk."

Skutečně to jde (pokud jsou parametry komplexní čísla)

Drawing an elephant with four complex parameters

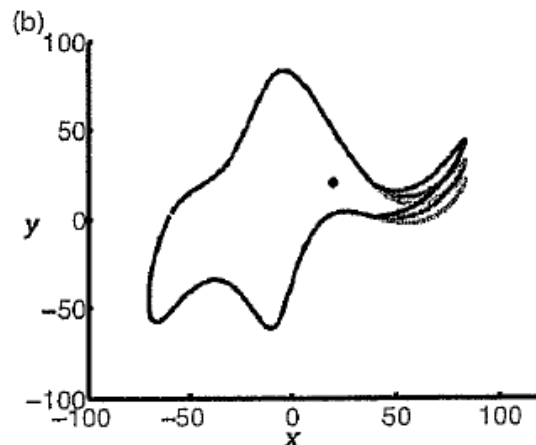
Jürgen Mayer
Max Planck Institute of Molecular Cell Biology and Genetics, Pflotenhauerstr. 108, 01307 Dresden, Germany

Khaled Khairy
European Molecular Biology Laboratory, Meyerhofstraße. 1, 69117 Heidelberg, Germany

Jonathon Howard
Max Planck Institute of Molecular Cell Biology and Genetics, Pflotenhauerstr. 108, 01307 Dresden, Germany

(Received 20 August 2008; accepted 5 October 2009)

We define four complex numbers representing the parameters needed to specify an elephantine shape. The real and imaginary parts of these complex numbers are the coefficients of a Fourier coordinate expansion, a powerful tool for reducing the data required to define shapes. © 2010 American Association of Physics Teachers.
[DOI: 10.1119/1.3254017]



Fourier series

$$x(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^x \cos(kt) + B_k^x \sin(kt)), \quad (1)$$

$$y(t) = \sum_{k=0}^{\infty} (A_k^y \cos(kt) + B_k^y \sin(kt)), \quad (2)$$

Table I. The five complex parameters p_1, \dots, p_5 that encode the elephant including its wiggling trunk.

Parameter	Real part	Imaginary part
$p_1 = 50 - 30i$	$B_1^x = 50$	$B_1^y = -30$
$p_2 = 18 + 8i$	$B_2^x = 18$	$B_2^y = 8$
$p_3 = 12 - 10i$	$A_3^x = 12$	$B_3^y = -10$
$p_4 = -14 - 60i$	$A_4^x = -14$	$A_4^y = -60$
$p_5 = 40 + 20i$	Wiggle coeff. = 40	$x_{eye} = y_{eye} = 20$

Disperzní vztahy

v praxi se jich často kombinuje více

Freeman Dyson: "... with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk."

no dobře, tak ještě jeden citát F. Dysona (poté co v 15 letech dostal k Vánocům Piaggiovu učebnici vyšší matematiky)

"My idea of a joyful Christmas vacation was different. I arrived at the cottage on the coast with my precious Piaggio and did not intend to be parted from him. ... I worked my way through the problems. I started at six in the morning and stopped at ten in the evening, with short breaks for meals. I averaged fourteen hours a day. **Never have I enjoyed a vacation more.**"

Nehomogenní materiály

V případě směsi několika složek s různými optickými vlastnostmi se používá tzv. **effective medium approximation**

Jedna možná implementace: **Bruggemann equation**

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [\varepsilon + L_i \cdot (\varepsilon_i - \varepsilon)] = 0 \quad (\text{zároveň samozřejmě } \sum f_i = 1)$$

Depolarizační faktor L_i

- sloupcová struktura / protáhlé inkluze : $L = 0$; $\varepsilon = \sum f_i \cdot \varepsilon_i$
- multivrstevnatá struktura / ploché inkluze : $L = 1$; $1/\varepsilon = \sum f_i / \varepsilon_i$
- náhodně or. elipsoidy: $L_1 + L_2 + L_3 = 1$ (3 sčítance s vahou 1/3)
- izotropní materiál / kulové inkluze: $L = 1/3$; $\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [2\varepsilon + \varepsilon_i] = 0$
(v praxi natolik častý předpoklad, že někdy se jako Brug rovnice rovnou uvádí tento zjednodušený tvar)

Nehomogenní materiály

Alternativou je Maxwell-Garnett equation (pro krajní hodnoty $L = 0$ nebo 1 vede na stejný výsledek, obecně nikoliv)

Bruggemann equation pro $L = 1/3$

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon] / [2\varepsilon + \varepsilon_i] = 0$$

vhodnější v případě kdy jsou všechny složky rovnocenné

Maxwell-Garnett equation pro $L = 1/3$

$$\sum f_i \cdot [\varepsilon_i - \varepsilon_m] / [2\varepsilon_m + \varepsilon_i] = [\varepsilon - \varepsilon_m] / [2\varepsilon_m + \varepsilon]$$

vhodnější v případě kdy složky nejsou rovnocenné - jedna je kontinuální maticí (ε_m), další tvoří inkluze (ε_i)

Nehomogenní materiály

Bruggemann equation

vhodnější v případě kdy jsou všechny složky rovnocenné

Maxwell-Garnett equation

vhodnější v případě kdy složky nejsou rovnocenné - jedna je kontinuální maticí, další tvoří inkluze

Příklad: 50% $n=1.500$ + 50% $n=2.000$

- $L=1/3$ (izotropní) : $n = 1.744$ (Bruggemann)
 $n = 1.739$ (Maxwell-Garnett)
- $L=0$ (sloupcový) : $n = 1.768$
- $L=1$ (multivrstva) : $n = 1.697$

Nikoliv tedy "naivních" $n = 1.750$

Hardcore popis

Jones matrix, Muller matrix

Výše předpokládáme že

- (1) světlo je úplně polarizované, lze jej tedy popsat Jonesovým vektorem délky 2 (p- a s- polarizovaná složka)
- (2) p-polarizované světlo se odráží jako p-polarizované, a s-polarizované světlo se odráží jako s-polarizované

Pokud první předpoklad platí, ale druhý nikoliv: Jonesova matice 2×2 , udávající vztah mezi Jonesovým vektorem dopadajícího a odraženého světla, není diagonální (u optických prvků vytvářejících požadovanou polarizaci to ani nechceme)

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix} \quad \text{uvedený druhý předpoklad: } r_{ps} = r_{sp} = 0$$

Hardcore popis

Jones matrix, Muller matrix

Výše předpokládáme že

- (1) světlo je úplně polarizované, lze jej tedy popsat Jonesovým vektorem délky 2 (p- a s- polarizovaná složka)
- (2) p-polarizované světlo se odráží jako p-polarizované, a s-polarizované světlo se odráží jako s-polarizované

Pokud neplatí ani první předpoklad: světlo je popisováno Stokesovým vektorem délky 4, a jeho interakce s materiálem / optickým prvkem je popsána Mullerovou maticí 4×4

(M_{11} udává poměr intenzit, nikoliv polarizaci \Rightarrow z elipsometrie se vyhodnocuje zbývajících 15 složek normovaných na $M_{11}=1$)

Elipsometrie - měřitelné vlastnosti

Parametry optického modelu

- tloušťky vrstviček
- drsnost (mikroskopická)
- neuniformita tloušťky (makroskopická)
- poměr složek tvořících heterogenní vrstvičku

Disperzní vztahy $n(\lambda)$ a $k(\lambda)$

Parametry disperzních vztahů

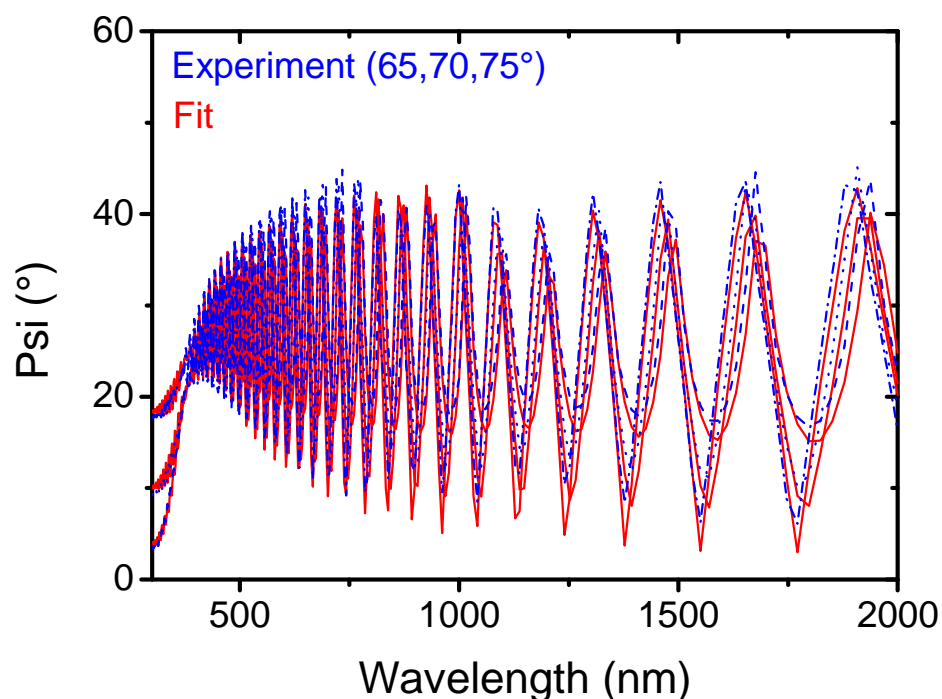
- zakázaný pás
- koncentrace / pohyblivost volných nosičů náboje

Speciální měření, např. popis neizotropních materiálů

Příklad 1 - oxidace SiBCN

Vzorek před oxidací

v průhledné oblasti se amplitudy příliš nemění
(interference na jediné vrstvě)

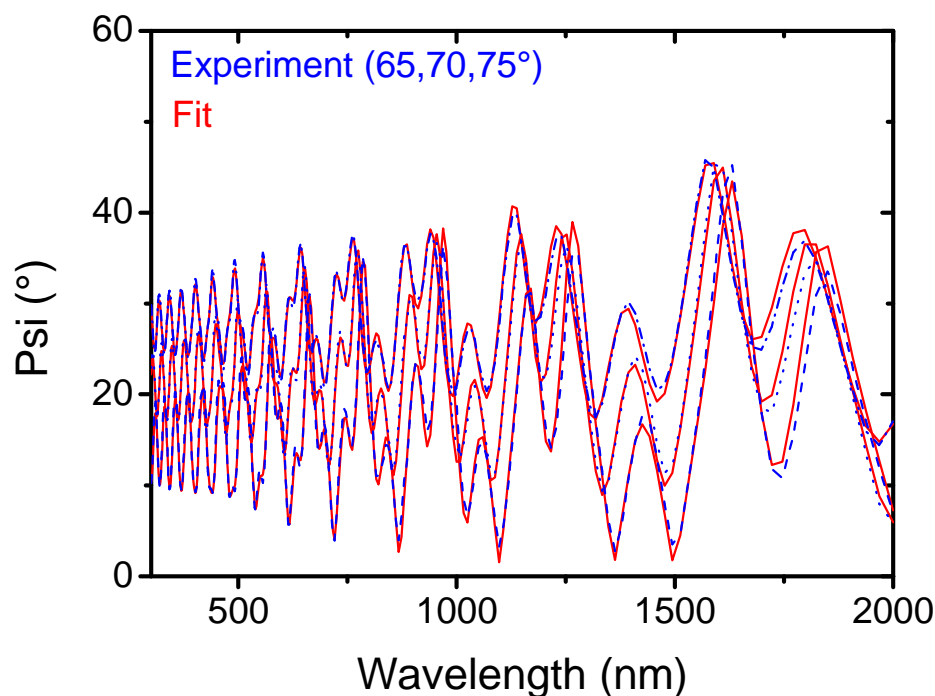


50% SiBCN + 50% void (surface roughness)	7 nm
SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	3775 nm
Si	0.38 mm

Příklad 1 - oxidace SiBCN

Vzorek po oxidaci (1700 °C)

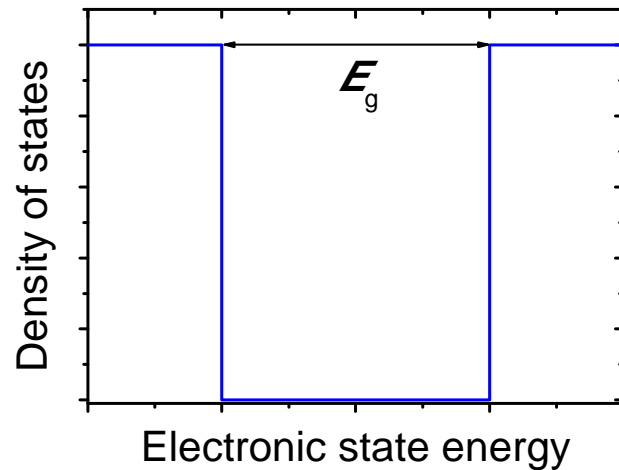
proměnné amplitudy
(interference na multivrstvě)



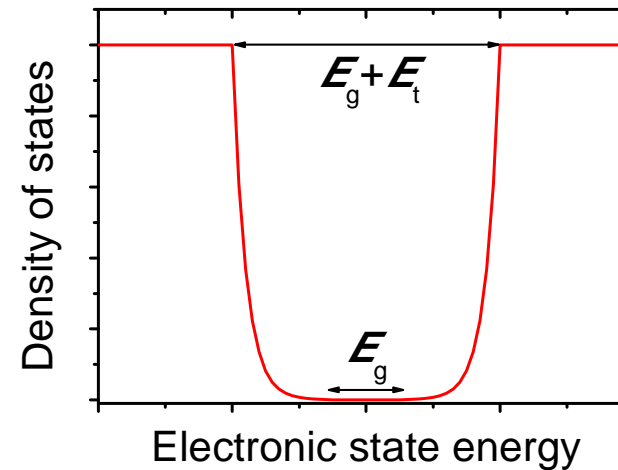
zoxidovaný SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	1890 nm
nezoxidovaný SiBCN (Cody-Lorentz oscillator)	2340 nm
SiC	0.25 mm

Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal



Defect-rich



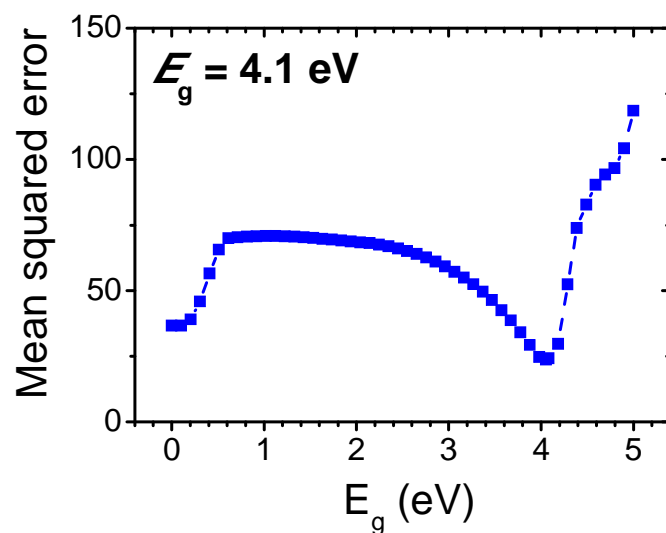
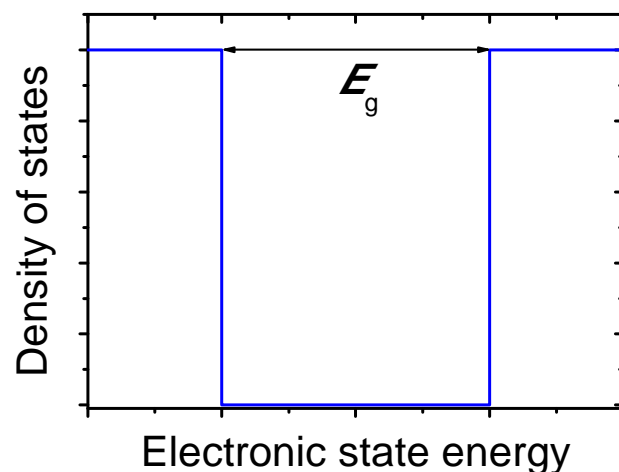
Cody - Lorentz

$$\varepsilon_2 = ABE_n E / [(E^2 - E_n^2)^2 + B^2 E^2] (E - E_g)^2 / [(E - E_g)^2 + E_p^2] \quad E \geq E_g + E_t$$

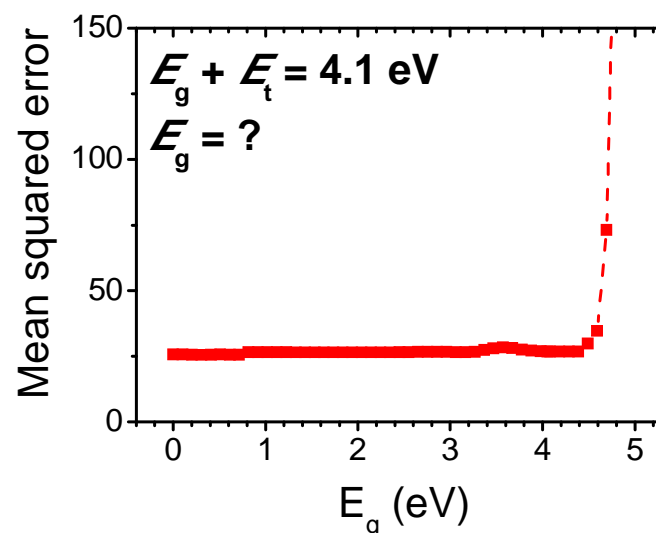
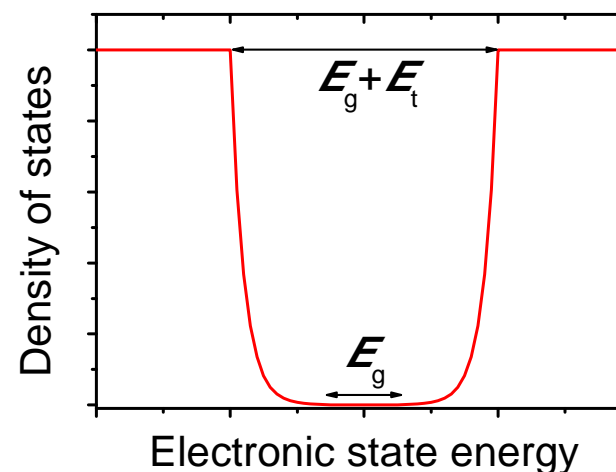
$$\varepsilon_2 = L(E_g + E_t) G(E_g + E_t) (E_g + E_t) / E \exp[(E - E_g - E_t) / E_u] \quad E < E_g + E_t$$

Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal

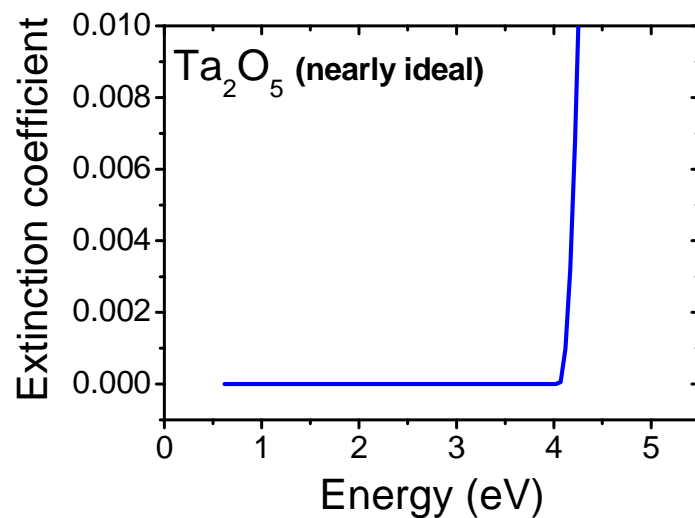
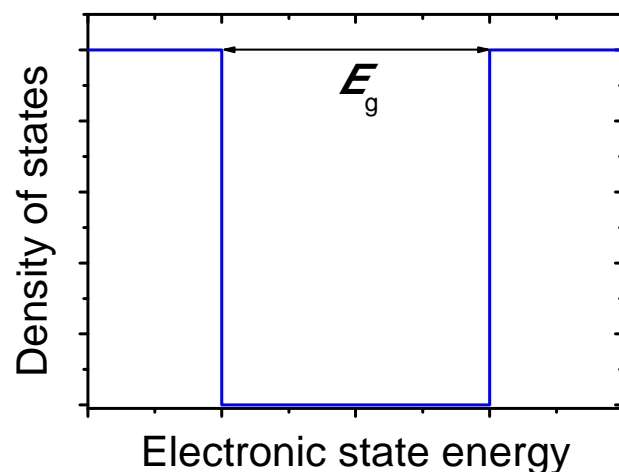


Defect-rich

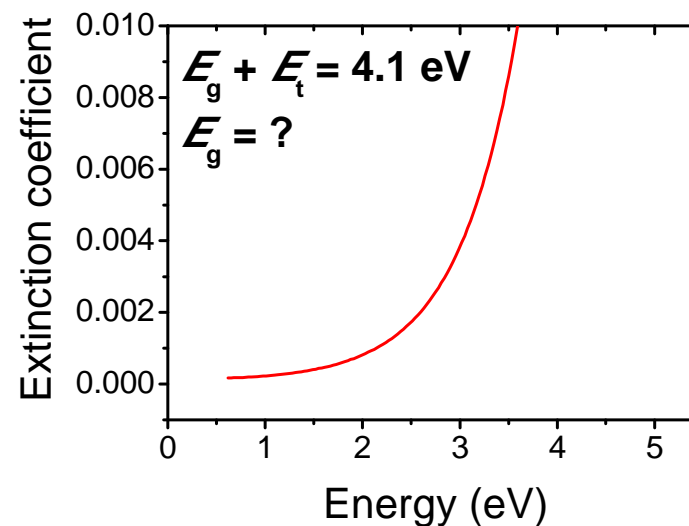
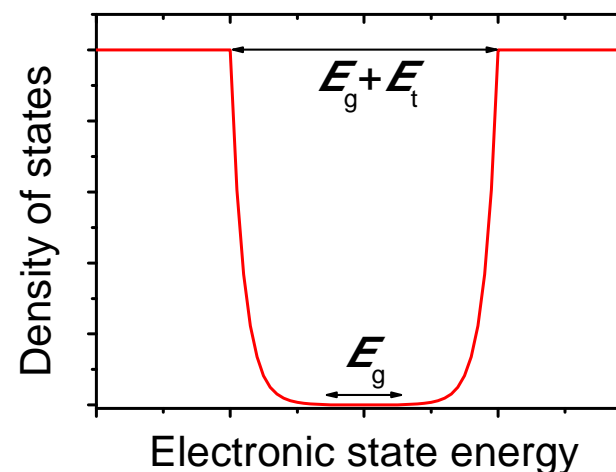


Příklad 2 - zakázaný pás Ta_2O_5

(Nearly) Ideal

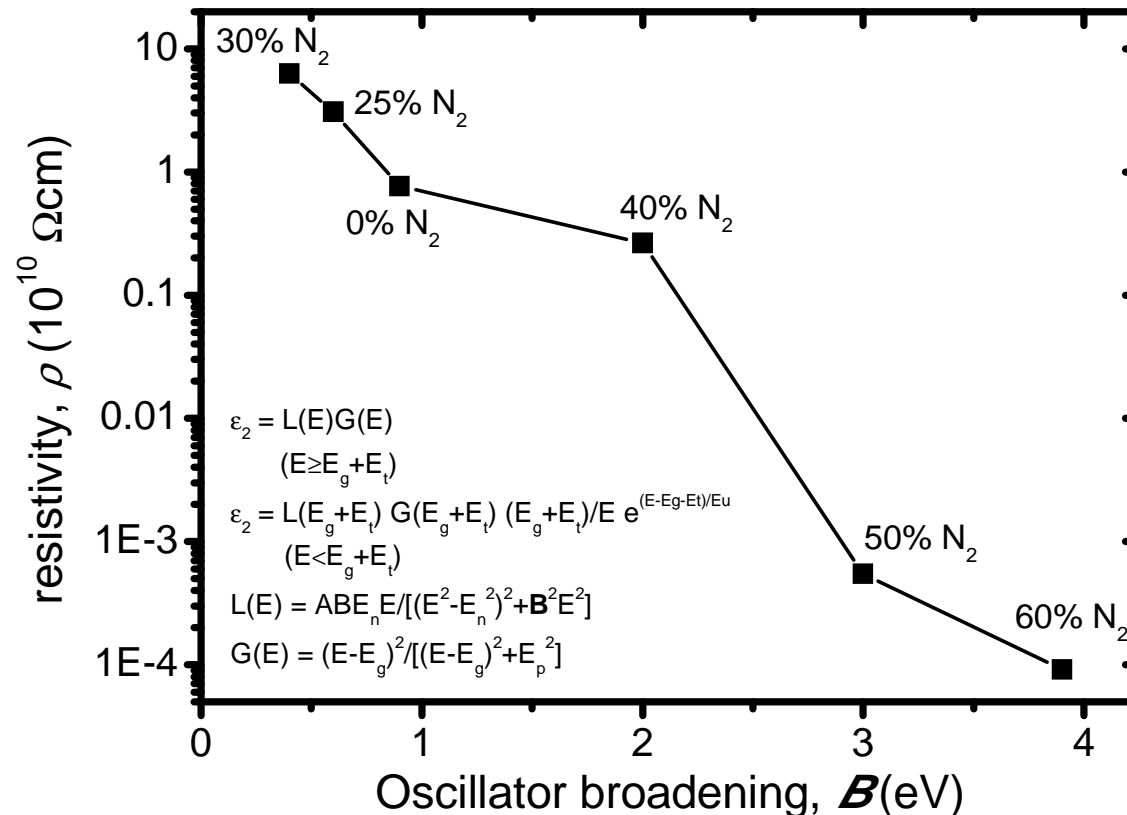


Defect-rich



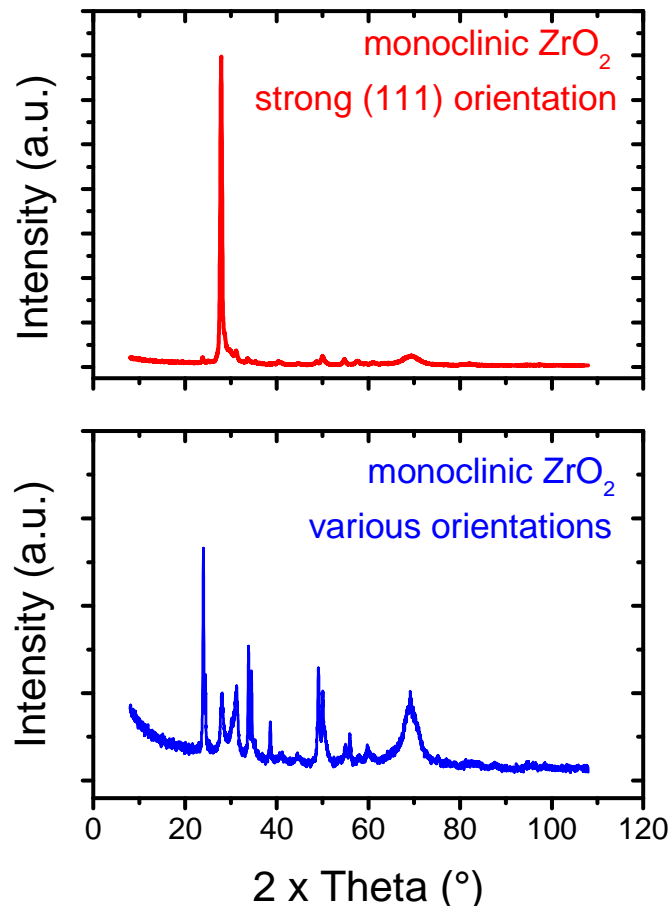
Příklad 3 - souvislost šířky oscilátoru a elektrické rezistivity TaON

Složení TaON se širokým zakázaným pásem (bohatá na O):
vysoké $B \Rightarrow$ defekty atd. \Rightarrow více volných nosičů náboje



Příklad 4 - neizotropie ZrO_2

X-ray diffraction



Ellipsometry (550 nm)

v rovině povrchu:

$$n_x = 2.184$$

kolmo na rovinu povrchu:

$$n_z = 2.157$$

v rovině povrchu:

$$n_x = 2.077$$

kolmo na rovinu povrchu:

$$n_z = 2.072$$

Kolmý odraz na rozhraní

Nejprve připomenutí Fresnelových rovnic

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

kde α_1 je úhel dopadu (od kolmice) a $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$

Pro kolmo dopadající světlo ($\alpha_1 = \alpha_2 = 0$; typický případ při měření transmitance) není rovina dopadu, a skutečně $r_p = r_s$

Kolmý odraz na rozhraní

Nejprve připomenutí Fresnelových rovnic

$$r_p = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_2 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_1)$$

$$r_s = (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 - \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2) / (\mathbf{n}_1 \cos \alpha_1 + \mathbf{n}_2 \cos \alpha_2)$$

Zajímá nás amplituda (obecný případ)

$$r = (\mathbf{n}_1 - \mathbf{n}_2) / (\mathbf{n}_1 + \mathbf{n}_2)$$

Zajímá nás amplituda (průhledná prostředí $\Leftrightarrow k_{1,2} = 0$)

$r = (n_1 - n_2) / (n_1 + n_2) \Rightarrow$ při odrazu od opticky hustšího prostředí ($n_2 > n_1$) se mění fáze o 180°

Zajímá nás amplituda (průhledná vrstva ve vzduchu)

$$r = (1 - n) / (1 + n)$$

Zajímá nás intenzita (průhledná vrstva ve vzduchu)

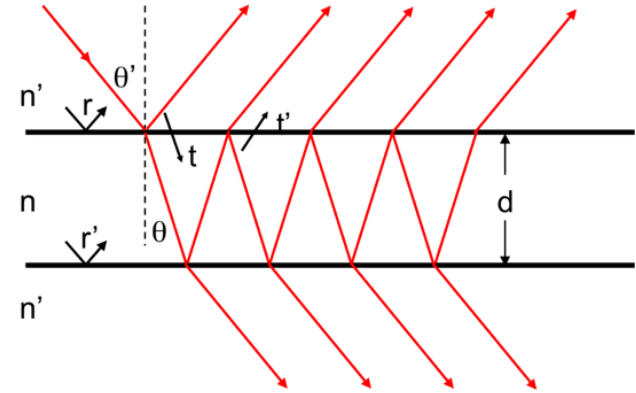
$$R = r^2 = (1 - n)^2 / (1 + n)^2$$

R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu

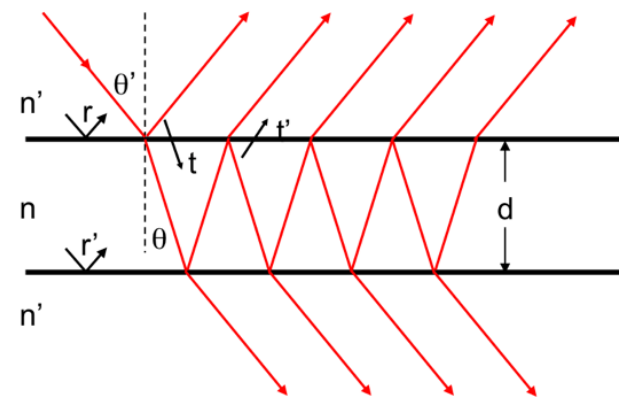
Nejprve vrstva kde nedochází k interferenci (např. čistý substrát). Proč tam k interferenci nedojde?



R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu



Nejprve vrstva kde nedochází k interferenci (např. čistý substrát). Proč tam k interferenci nedojde?

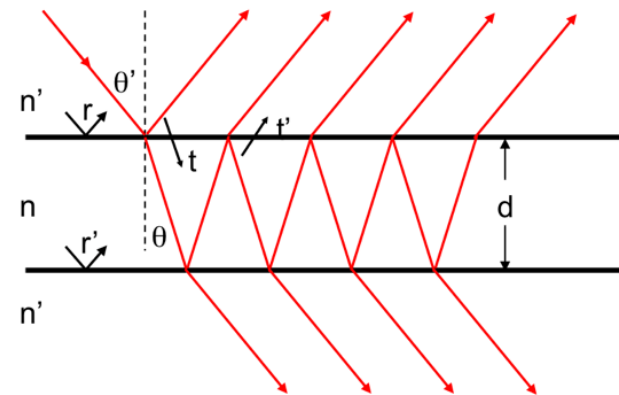
Pro přesně definované vlnové délky λ by k ní došlo. V praxi však na vrstvu dopadá svazek $\lambda \pm \Delta\lambda$. Pokud je rozdíl optických drah ($2 \times \text{tloušťka vrstvy}$) srovnatelný s koherentní délkou $L \approx \lambda^2 / \Delta\lambda$ (Gaussian spectrum: $L_G = \sqrt{(2 \ln 2 / \pi n)} \cdot \lambda^2 / \Delta\lambda$) tak o koherenci a následně o interferenci postupně přijdeme.

$$\lambda = 550 \text{ nm}, \Delta\lambda = 8 \text{ nm}, n = 1.5 \Rightarrow L_G = 20 \text{ }\mu\text{m}$$

R a T

Je nutné sečíst paprsek odražený od přední strany vrstvy + paprsky 1×, 2×, 3×, ... odražené od zadní strany vrstvy

Níže: pro jednoduchost opět kolmý dopad na průhlednou vrstvu ve vzduchu



Vrstva kde nedochází k interferenci

(tak tlustá že se projeví nenulový bandwidth paprsku)

⇒ sečteme intenzity

$$R_{\text{jeden_odraz}} = r^2 = (1-n)^2/(1+n)^2 \text{ (viz výše)}$$

$$\begin{aligned} R_{\text{celková}} &= r^2 + (1-r^2) r^2 (1-r^2) + (1-r^2) r^2 r^2 r^2 (1-r^2) + \dots \\ &= 2 r^2/(1+r^2) = (n-1)^2/(n^2+1) = 8\% \text{ pro okenní sklo} \\ &\quad (n_{550} = 1.52) \end{aligned}$$

$$T_{\text{celková}} = 1 - R_{\text{celková}} = 2n/(n^2+1)$$

R a T

Tenká vrstva kde dochází k interferenci

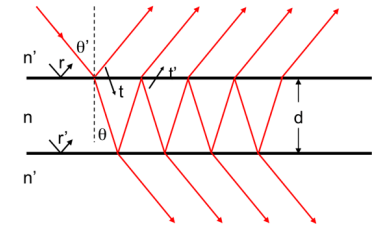
⇒ sečteme amplitudy

$$|r_{\text{jeden_odraz}}| = |(1-n)/(1+n)| \text{ (viz výše)}$$

- první odraz (přílet ze vzduchu) je od opticky hustšího prostředí (⇒ změna fáze o 180°)
- další odrazy (snaha vyletět z vrstvy do vzduchu) jsou od opticky řidšího prostředí (⇒ fáze se nemění)



pokud všechny paprsky kromě prvního (odraženého od přední strany vrstvy) interferují vzájemně konstruktivně, tak mají opačnou fázi než ten první (s ním interferují destruktivně)



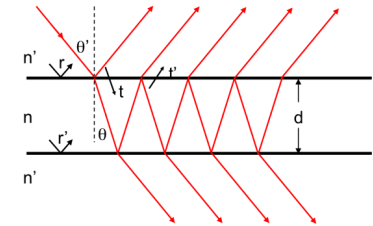
R a T

Tenká vrstva kde dochází k interferenci

⇒ sečteme amplitudy

$$|r_{\text{jeden_odraz}}| = |(1-n)/(1+n)| \text{ (viz výše)}$$

pokud všechny paprsky kromě prvního (odraženého od přední strany vrstvy) interferují vzájemně konstruktivně, tak mají opačnou fázi než ten první (s ním interferují destruktivně)



Spočítejme horní a dolní obálku interferenční křivky

$$\begin{aligned} r_{\text{max}} &= r + \sqrt{(1-r^2)} r \sqrt{(1-r^2)} - \sqrt{(1-r^2)} r r r \sqrt{(1-r^2)} + \dots \\ &= r + r(1-r^2)/(1+r^2) = (n^2-1)/(n^2+1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r_{\text{min}} &= r - \sqrt{(1-r^2)} r \sqrt{(1-r^2)} - \sqrt{(1-r^2)} r r r \sqrt{(1-r^2)} - \dots \\ &= r - r(1-r^2)/(1-r^2) = 0 \end{aligned}$$

$$R_{\text{max}} = r_{\text{max}}^2 = (n^2-1)^2/(n^2+1)^2, \quad T_{\text{min}} = 1-R_{\text{max}} = 4n^2/(n^2+1)^2$$

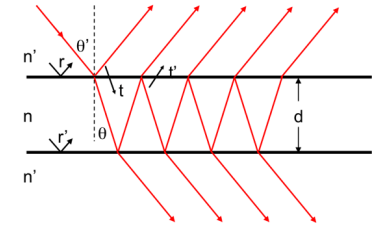
$$R_{\text{min}} = r_{\text{min}}^2 = 0, \quad T_{\text{max}} = 1-R_{\text{min}} = 1$$

R a T

Tenká vrstva kde dochází k interferenci

⇒ sečteme amplitudy

$$r_{\min} = r - r(1-r^2)/(1-r^2) = 0, R_{\min} = r_{\min}^2 = 0$$



Intuitivní to být nemusí: pokud se např. na první pokus odrazí paprsek reprezentující 99% původní energie ($r_{\text{jeden_odraz}} = \sqrt{0.99}$)

- neznamená to že máme zaručenou $R_{\min} \geq 0.99$
- neznamená to že máme zaručenou $R_{\min} \geq 0.99-0.01$ (destruktivní interference intenzit)
- neznamená to že máme zaručenou $R_{\min} \geq (\sqrt{0.99}-\sqrt{0.01})^2$ (destruktivní interference amplitud)
- fakt platí že $R_{\min} = 0$

R a T

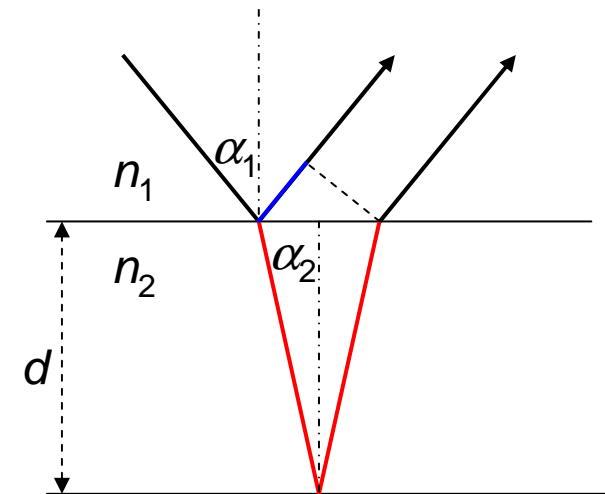
Tenká vrstva kde dochází k interferenci

Co když dopad není kolmý? Jak se musí změnit tloušťka, aby se zachovaly polohy interferenčních minim a maxim?

Paprsek odražený od dolního rozhraní se fázově zpozdí o $2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2$

Paprsek odražený od horního rozhraní se kvůli laterálnímu posuvu $2 \cdot d \cdot \tan \alpha_2$ fázově zpozdí o $2 \cdot d \cdot n_1 \cdot \tan \alpha_2 \cdot \sin \alpha_1$
= (viz Snellův zákon) $2 \cdot d \cdot n_2 \cdot \tan \alpha_2 \cdot \sin \alpha_2$

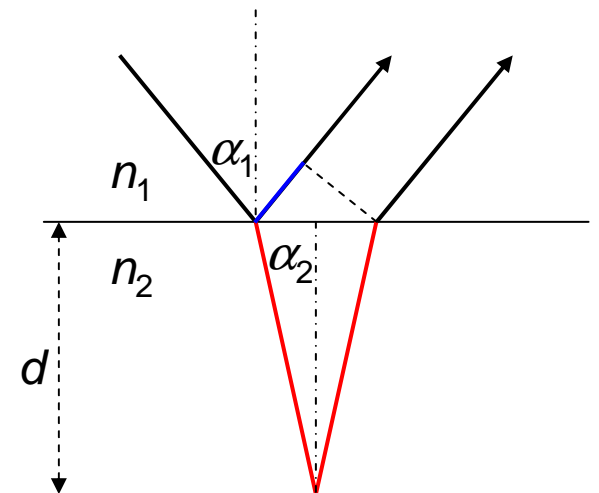
Celkový fázový rozdíl (bez 180° v případě jednoho odrazu od opticky hustšího prostředí) je $2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2 - 2 \cdot d \cdot n_2 \cdot \tan \alpha_2 \cdot \sin \alpha_2 = (2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2) \cdot (1 - \sin^2 \alpha_2) = (2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2) \cdot \cos^2 \alpha_2 = 2 \cdot d \cdot n_2 \cdot \cos \alpha_2$



R a T

Celkový fázový rozdíl (bez 180° v případě jednoho odrazu od opticky hustšího prostředí) je $2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2 - 2 \cdot d \cdot n_2 \cdot \tan \alpha_2 \cdot \sin \alpha_2 = (2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2) \cdot (1 - \sin^2 \alpha_2) = (2 \cdot d \cdot n_2 / \cos \alpha_2) \cdot \cos^2 \alpha_2 = 2 \cdot d \cdot n_2 \cdot \cos \alpha_2$

- $\cos \alpha_2$ ve jmenovateli (pouze první sčítanec) pokud bychom zapoměli na laterální posuv
- $\cos \alpha_2$ v čitateli (oba sčítance) po započítání obou posuvů, **tj. poloha interferenčních minim a maxim se zachová pro rostoucí tloušťku vrstvy s rostoucím úhlem dopadu**



R a T

Obečnější případ (před vrstvou n_0 , za vrstvou n_1 , index lomu vrstvy n je komplexní): viz např. vzorce v citovaném článku Manificier et al.

A simple method for the determination of the optical constants n , k and the thickness of a weakly absorbing thin film

J C Manificier, J Gasiot and J P Fillard
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,
Centre d'Etudes d'Electronique des Solides, associé au
CNRS, Place Eugene Bataillon, 34060 Montpellier, France

Received 7 November 1975, in final form 10 May 1976

Abstract We propose a new calculation following traditional methods for deducing optical constants and thickness from the fringe pattern of the transmission spectrum of a thin transparent dielectric film surrounded by non-absorbing media. The particular interest of this method, apart from its easiness, is that it makes a directly programmable calculation possible; the accuracy is of the same order as for the iteration method.

1 Introduction

The measurement of the transmission T of light through a parallel-faced dielectric film in the region of transparency is sufficient to determine the real and imaginary parts of the complex refractive index $\eta = n - ik$, as well as the thickness t . Both Hall and Ferguson (1955) and Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed a method using successive approximations and interpolations to calculate these three quantities. We propose a similar method of analysis in the same range of applicability and precision. Our method can be distinguished from that of Lyashenko and Miloslavskii (1964) in two ways: firstly data handling, calculation and computation are easier, and secondly it gives an explicit expression for n , k , t . The accuracy for n and t will be emphasized.

2 Theory

Figure 1 represents a thin film with a complex refractive index $\eta = n - ik$, bounded by two transparent media with refractive

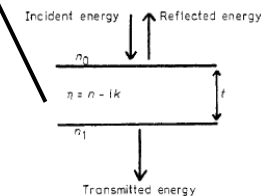


Figure 1 Reflection and transmission of light by a single film

R a T

Obečnejší případ (před vrstvou n_0 , za vrstvou n_1 , index lomu vrstvy n je komplexní): viz např. vzorce v citovaném článku Manificier et al.

Po dosazení $k = 0$ a $n_0 = n_1 = 1$ i zde $T_{\max} = 1$ a $T_{\min} = 4n^2/(n^2+1)^2$

Pro nulovou tloušťku vyjde $T = T_{\max}$ (T_{\min} nikdy nenastane)

Může vyjít $T_{\max} < T_{\min}$ (pro n mezi n_0 a $n_1 \Rightarrow$ antireflexní vrstva): transmitanci bez vrstvy nadále odpovídá T_{\max} , ale zde tvoří T_{\max} dolní obálku a T_{\min} horní obálku)

Determination of the optical constants of a thin film

indices, n_0 and n_1 . Considering a unit amplitude for the incident light, in the case of normal incidence the amplitude of the transmitted wave is given by

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta t / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta t / \lambda)} \quad (1)$$

in which t_1, t_2, r_1, r_2 are the transmission and reflection coefficients at the front and rear faces (Heavens 1965). The transmission of the layer is given by

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2)$$

The exact expression is given in the appendix. In the case of weak absorption (see appendix) with $k^2 \ll (n - n_0)^2$ and $k^2 \ll (n - n_1)^2$,

$$T = \frac{16n_0 n_1 n^2 \alpha}{C_1^2 + C_2^2 \alpha^2 + 2C_1 C_2 \alpha \cos(4\pi n t / \lambda)} \quad (3)$$

where $C_1 = (n + n_0)(n_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(n_1 - n)$ and

$$\alpha = \exp(-4\pi k t / \lambda) = \exp(-K t). \quad (4)$$

K is the absorption coefficient of the thin film.

Generally, outside the region of fundamental absorption ($h\nu > EG$; thin film gap) or of the free-carrier absorption (for higher wavelengths), the dispersion of n and k is not very large. The maxima and minima of T in equation (3) occur for

$$4\pi n t / \lambda = m\pi \quad (5)$$

where m is the order number. In the usual case ($n > n_0$, corresponding to a semiconducting film on a transparent non-absorbing substrate, $C_2 < 0$), the extreme values of the transmission are given by the formulae

$$T_{\max} = 16n_0 n_1 n^2 \alpha / (C_1 + C_2 \alpha)^2 \quad (6)$$

$$T_{\min} = 16n_0 n_1 n^2 \alpha / (C_1 - C_2 \alpha)^2. \quad (7)$$

By combining equations (6) and (7), Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed an iterative method allowing the determination of n and α and, using (4) and (5), k and t .

We propose an important simplification of this method: we consider T_{\min} and T_{\max} as continuous functions of λ through $n(\lambda)$ and $\alpha(\lambda)$. These functions which are the envelopes of the maxima $T_{\max}(\lambda)$ and the minima $T_{\min}(\lambda)$ in the transmission spectrum are shown in figure 2. The ratio of equations (6) and (7) gives

$$\alpha = \frac{C_1[1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{C_2[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]} \quad (8)$$

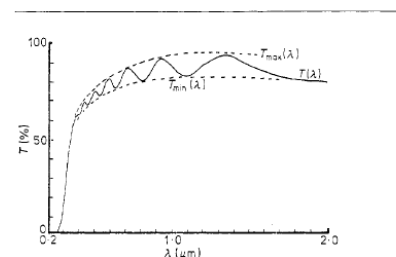


Figure 2 Typical transmission spectrum for a thin SnO_2 film of uniform thickness, $t = 0.9 \pm 0.04 \mu\text{m}$

Then, from equation (6),

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (9)$$

where

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} T_{\min}}.$$

Equation (9) shows that n is explicitly determined from T_{\max} , T_{\min} , n_1 and n_0 at the same wavelength.

Knowing n , we can determine α from equation (8). The thickness t of the layer can be calculated from two maxima or minima using equation (5):

$$t = \frac{M \lambda_1 \lambda_2}{2(n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} \quad (10)$$

where M is the number of oscillations between the two extrema ($M = 1$ between two consecutive maxima or minima); λ_1 , $n(\lambda_1)$ and λ_2 , $n(\lambda_2)$ are the corresponding wavelengths and indices of refraction. Knowing t and α we are able to calculate the extinction coefficient k from equation (4). It is worthwhile noting that expressions (8), (9) and (10) can be easily calculated using a programmable pocket calculator.

3 Precision of the method and experimental precautions

The relative error was determined using equation (11) obtained by combining equations (8) and (6):

$$\frac{n^2}{C_1 C_2} = \frac{T_{\min} T_{\max}}{4n_0 n_1 (T_{\min} - T_{\max})} \quad (11)$$

giving

$$f(n, n_0, n_1) \frac{dn}{n} = \left(\frac{dT_{\min}}{T_{\min}} \right) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) - \left(\frac{dT_{\max}}{T_{\max}} \right) \left(\frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \quad (12)$$

and

$$f(n, n_0, n_1) = -\frac{2(n^2 - n_0 n_1)(n^2 + n_0 n_1)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)}.$$

We assumed: (i) that we could neglect the comparatively insignificant error in n_1 , which is usually the case for a glass substrate of known index of refraction, and (ii) that the errors for the two envelopes $T_{\max}(\lambda)$ and $T_{\min}(\lambda)$ are non-correlated. We then obtained

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \frac{1}{|f(n, n_0, n_1)|} \quad (13)$$

with $\Delta T/T$ being the relative precision of measurements ($\Delta T/T = \Delta T_{\min}/T_{\min} = \Delta T_{\max}/T_{\max}$).

The function $f(n, n_0, n_1)$ has been plotted on figure 3 for $n_0 = 1$ and for two particular values of n_1 , $n_1 = 1.51$ and $n_1 = 1.6$, corresponding respectively to the two extreme values for a conventional glass substrate. Equation (12) shows that due to the presence of the ratio $(T_{\max} + T_{\min})/(T_{\max} - T_{\min})$ the accuracy is strongly affected when the amplitude of oscillations is weak. A necessary condition for a good fringe pattern is that the difference between n and n_1 should be as great as possible. Similarly, from equation (10), we obtain

$$\frac{dt}{t} = \frac{dn(\lambda_1) \lambda_2^2 - n(\lambda_2) \lambda_1^2}{\lambda_1 \lambda_2 (n(\lambda_1) \lambda_2 - n(\lambda_2) \lambda_1)} + \frac{dn(\lambda_2)}{n(\lambda_2)} \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - \frac{dn(\lambda_1)}{n(\lambda_1)} \frac{\lambda_2}{\lambda_1}. \quad (14)$$

This can usually be simplified in the case of a weak dispersion of n ($n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$, $dn(\lambda_1) \approx dn(\lambda_2)$) and leads to

$$\Delta t/t \approx \Delta \lambda (\lambda_1 + \lambda_2) / \lambda_1 \lambda_2 + \Delta n/n. \quad (15)$$

R a T - antireflexní vrstvy

Vrstva s n na substrátu s n_1 ,
dále $k=0$ a $n_0=1$ (vzduch): kdy je
vrstva maximálně antireflexní?

$$\begin{aligned} T_{\min} &= 1 \\ 16n_1n^2 &= (C_1 - C_2)^2 \\ 16n_1n^2 &= (2n^2 + 2n_1)^2 \\ 4n_1n^2 &= n^4 + 2n_1n^2 + n_1^2 \\ 0 &= n^4 - 2n_1n^2 + n_1^2 \\ 0 &= (n^2 - n_1)^2 \\ n &= \sqrt{n_1} \end{aligned}$$

Plus podmínka pro interferenci,
abychom se nalézali na horní
obálce reprezentované T_{\min}
(pro první řád $d = \lambda/4n$)

Determination of the optical constants of a thin film

indices, n_0 and n_1 . Considering a unit amplitude for the incident light, in the case of normal incidence the amplitude of the transmitted wave is given by

$$A = \frac{t_1 t_2 \exp(-2\pi i \eta t / \lambda)}{1 + r_1 r_2 \exp(-4\pi i \eta t / \lambda)} \quad (1)$$

in which t_1, t_2, r_1, r_2 are the transmission and reflection coefficients at the front and rear faces (Heavens 1965). The transmission of the layer is given by

$$T = \frac{n_1}{n_0} |A|^2. \quad (2)$$

The exact expression is given in the appendix. In the case of weak absorption (see appendix) with $k^2 \ll (n - n_0)^2$ and $k^2 \ll (n - n_1)^2$,

$$T = \frac{16n_0n_1n^2\alpha}{C_1^2 + C_2^2\alpha^2 + 2C_1C_2\alpha \cos(4\pi n t / \lambda)} \quad (3)$$

where $C_1 = (n + n_0)(m_1 + n)$, $C_2 = (n - n_0)(m_1 - n)$ and

$$\alpha = \exp(-4\pi k t / \lambda) = \exp(-K t). \quad (4)$$

K is the absorption coefficient of the thin film.

Generally, outside the region of fundamental absorption ($h\nu > EG$; thin film gap) or of the free-carrier absorption (for higher wavelengths), the dispersion of n and k is not very large. The maxima and minima of T in equation (3) occur for

$$4\pi n t / \lambda = m\pi \quad (5)$$

where m is the order number. In the usual case ($n > n_1$, corresponding to a semiconducting film on a transparent non-absorbing substrate, $C_2 < 0$), the extreme values of the transmission are given by the formulae

$$T_{\max} = 16n_0n_1n^2\alpha / (C_1 + C_2\alpha)^2 \quad (6)$$

$$T_{\min} = 16n_0n_1n^2\alpha / (C_1 - C_2\alpha)^2. \quad (7)$$

By combining equations (6) and (7), Lyashenko and Miloslavskii (1964) developed an iterative method allowing the determination of n and α and, using (4) and (5), k and t .

We propose an important simplification of this method: we consider T_{\min} and T_{\max} as continuous functions of λ through $n(\lambda)$ and $\alpha(\lambda)$. These functions which are the envelopes of the maxima $T_{\max}(\lambda)$ and the minima $T_{\min}(\lambda)$ in the transmission spectrum are shown in figure 2. The ratio of equations (6) and (7) gives

$$\alpha = \frac{C_1[1 - (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]}{C_2[1 + (T_{\max}/T_{\min})^{1/2}]} \quad (8)$$

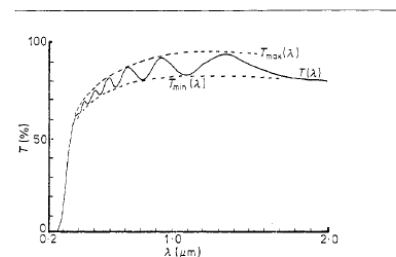


Figure 2 Typical transmission spectrum for a thin SnO_2 film of uniform thickness, $t = 0.9 \pm 0.04 \mu\text{m}$

Then, from equation (6),

$$n = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (9)$$

where

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + 2n_0n_1 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}}.$$

Equation (9) shows that n is explicitly determined from T_{\max} , T_{\min} , n_1 and n_0 at the same wavelength.

Knowing n , we can determine α from equation (8). The thickness t of the layer can be calculated from two maxima or minima using equation (5):

$$t = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (10)$$

where M is the number of oscillations between the two extrema ($M=1$ between two consecutive maxima or minima); $\lambda_1, n(\lambda_1)$ and $\lambda_2, n(\lambda_2)$ are the corresponding wavelengths and indices of refraction. Knowing t and α we are able to calculate the extinction coefficient k from equation (4). It is worthwhile noting that expressions (8), (9) and (10) can be easily calculated using a programmable pocket calculator.

3 Precision of the method and experimental precautions

The relative error was determined using equation (11) obtained by combining equations (8) and (6):

$$\frac{n^2}{C_1C_2} = \frac{T_{\min}T_{\max}}{4n_0n_1(T_{\min} - T_{\max})} \quad (11)$$

giving

$$f(n, n_0, n_1) \frac{dn}{n} = \left(\frac{dT_{\min}}{T_{\min}} \right) \left(\frac{T_{\max}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) - \left(\frac{dT_{\max}}{T_{\max}} \right) \left(\frac{T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \quad (12)$$

and

$$f(n, n_0, n_1) = -\frac{2(n^2 - n_0n_1)(n^2 + n_0n_1)}{(n^2 - n_0^2)(n^2 - n_1^2)}.$$

We assumed: (i) that we could neglect the comparatively insignificant error in n_1 , which is usually the case for a glass substrate of known index of refraction, and (ii) that the errors for the two envelopes $T_{\max}(\lambda)$ and $T_{\min}(\lambda)$ are non-correlated. We then obtained

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta T}{T} \left(\frac{T_{\max} + T_{\min}}{T_{\max} - T_{\min}} \right) \left| \frac{1}{f(n, n_0, n_1)} \right| \quad (13)$$

with $\Delta T/T$ being the relative precision of measurements ($\Delta T/T = \Delta T_{\min}/T_{\min} = \Delta T_{\max}/T_{\max}$).

The function $f(n, n_0, n_1)$ has been plotted on figure 3 for $n_0=1$ and for two particular values of n_1 , $n_1=1.51$ and $n_1=1.6$, corresponding respectively to the two extreme values for a conventional glass substrate. Equation (12) shows that due to the presence of the ratio $(T_{\max} + T_{\min})/(T_{\max} - T_{\min})$ the accuracy is strongly affected when the amplitude of oscillations is weak. A necessary condition for a good fringe pattern is that the difference between n and n_1 should be as great as possible. Similarly, from equation (10), we obtain

$$\frac{dt}{t} = d\lambda \frac{n(\lambda_1)\lambda_2^2 - n(\lambda_2)\lambda_1^2}{\lambda_1\lambda_2(n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1)} + dn(\lambda_2) \frac{\lambda_1}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1} - dn(\lambda_1) \frac{\lambda_2}{n(\lambda_1)\lambda_2 - n(\lambda_2)\lambda_1}. \quad (14)$$

This can usually be simplified in the case of a weak dispersion of n ($n(\lambda_1) \approx n(\lambda_2)$, $dn(\lambda_1) \approx dn(\lambda_2)$) and leads to

$$\Delta t/t \approx \Delta\lambda(\lambda_1 + \lambda_2)/\lambda_1\lambda_2 + \Delta n/n. \quad (15)$$

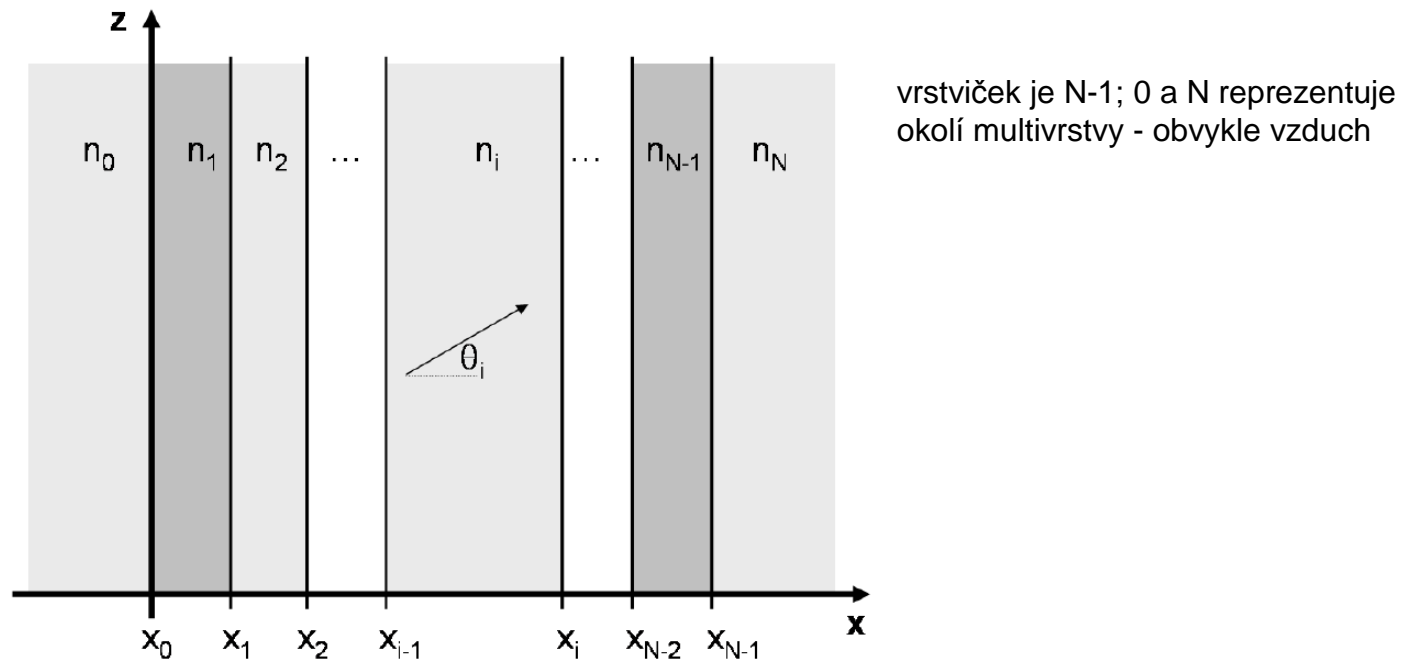
R a T

To je všechno hezké, ale analytický součet nekonečné řady (4-6 slidů výše) je snadný pokud jde o jedinou homogenní vrstvu. Ale co když jde o $T(R)$ složité multivrstvy? Analyticky sčítat nekonečnou řadu vnořenou v nekonečné řadě vnořené v nekonečné řadě atd. asi nechceme.

Paralelně k tomu: rozumíme sčítání intenzit (tlustá nekoherentní vrstva) i sčítání amplitud (tenká koherentní vrstva). Ale co když jde o multivrstvu kombinující tenké a tlusté vrstvičky?

Transfer matrix formalism

Efektivní metoda výpočtu transmittance multivrstvy



Uvažujme EM vlny šířící se dopředu ('F') a zpět ('B'):

- jejich amplitudy tvoří (pro každou polarizaci) vektor délky 2
- vztah mezi amplitudami před a za vrstvou je popsán (pro každou polarizaci) maticí 2×2

Transfer matrix formalism

Efektivní metoda výpočtu transmitance multivrstvy.
Uvažujme EM vlny šířící se dopředu ('F') a zpět ('B').

Matice popisující průchod EM vlny rozhraním

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}, \text{ tj. } \begin{bmatrix} E_F(x_i^-) \\ E_B(x_i^-) \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_F(x_i^+) \\ E_B(x_i^+) \end{bmatrix}$$

kde pro kolmý paprsek $r_{ij} = (n_i - n_j)/(n_i + n_j)$ a $t_{ij} = 2n_i/(n_i + n_j)$
(viz Fresnelovy rovnice)

Transfer matrix formalism

Efektivní metoda výpočtu transmitance multivrstvy.
Uvažujme EM vlny šířící se dopředu ('F') a zpět ('B').

Matice popisující průchod EM vlny rozhraním

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}, \text{ tj. } \begin{bmatrix} E_F(x_i^-) \\ E_B(x_i^-) \end{bmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_F(x_i^+) \\ E_B(x_i^+) \end{bmatrix}$$

kde pro kolmý paprsek $r_{ij} = (\mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j)/(\mathbf{n}_i + \mathbf{n}_j)$ a $t_{ij} = 2\mathbf{n}_i/(\mathbf{n}_i + \mathbf{n}_j)$
(viz Fresnelovy rovnice)

Matice popisující průchod EM vlny vrstvou

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} e^{j\Phi_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\Phi_i} \end{bmatrix}$$

kde pro kolmý paprsek $\Phi_i = 2\pi\mathbf{n}_i d_i/\lambda$
(lze najít i s mínusem: podle definice kladného směru 'x')

Transfer matrix formalism

Matice popisující průchod EM vlny rozhraním

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}$$

Matice popisující průchod EM vlny vrstvou

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} e^{j\Phi_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\Phi_i} \end{bmatrix}$$

Nezaměňovat s Jonesovou maticí (tam šlo o přelévání intenzity jen-odraženého nebo jen-procházejícího paprsku mezi oběma polarizacemi, zde jde o přelévání intenzity mezi odraženým a procházejícím paprskem). Idea popsat sekvenci optických prvků / sekvenci vrstviček součinem matic je ovšem podobná.

Transfer matrix formalism

Matice popisující průchod EM vlny rozhraním

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix}$$

Matice popisující průchod EM vlny vrstvou

$$\mathbf{T}_i = \begin{bmatrix} e^{j\Phi_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\Phi_i} \end{bmatrix}$$

Matice popisující průchod EM vlny celou multivrstvou

$$\begin{bmatrix} E_F(x_0^-) \\ E_B(x_0^-) \end{bmatrix} = \mathbf{T}_{0N} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11}^{0N} & T_{12}^{0N} \\ T_{21}^{0N} & T_{22}^{0N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix}$$

kde $\mathbf{T}_{0N} = \mathbf{T}_{01}\mathbf{T}_1\mathbf{T}_{12}\mathbf{T}_2\ldots\mathbf{T}_{(N-1)}\mathbf{T}_{(N-1)N}$

Transfer matrix formalism

Matice popisující průchod EM vlny celou multivrstvou

$$\begin{bmatrix} E_F(x_0^-) \\ E_B(x_0^-) \end{bmatrix} = \mathbf{T}_{0N} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11}^{0N} & T_{12}^{0N} \\ T_{21}^{0N} & T_{22}^{0N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix}$$

kde $\mathbf{T}_{0N} = \mathbf{T}_{01}\mathbf{T}_1\mathbf{T}_{12}\mathbf{T}_2\ldots\mathbf{T}_{(N-1)}\mathbf{T}_{(N-1)N}$

Pro transmitanci a reflektanci celé multivrstvy pak platí

$$r = \frac{E_B(x_0^-)}{E_F(x_0^-)} = \frac{T_{21}^{0N}}{T_{11}^{0N}}$$
$$t = \frac{E_F(x_{N-1}^+)}{E_F(x_0^-)} = \frac{1}{T_{11}^{0N}}$$

Transfer matrix formalism

Matice popisující průchod EM vlny celou multivrstvou

$$\begin{bmatrix} E_F(x_0^-) \\ E_B(x_0^-) \end{bmatrix} = \mathbf{T}_{0N} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} T_{11}^{0N} & T_{12}^{0N} \\ T_{21}^{0N} & T_{22}^{0N} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_F(x_{N-1}^+) \\ E_B(x_{N-1}^+) \end{bmatrix}$$

kde $\mathbf{T}_{0N} = \mathbf{T}_{01} \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_{12} \mathbf{T}_2 \dots \mathbf{T}_{(N-1)} \mathbf{T}_{(N-1)N}$

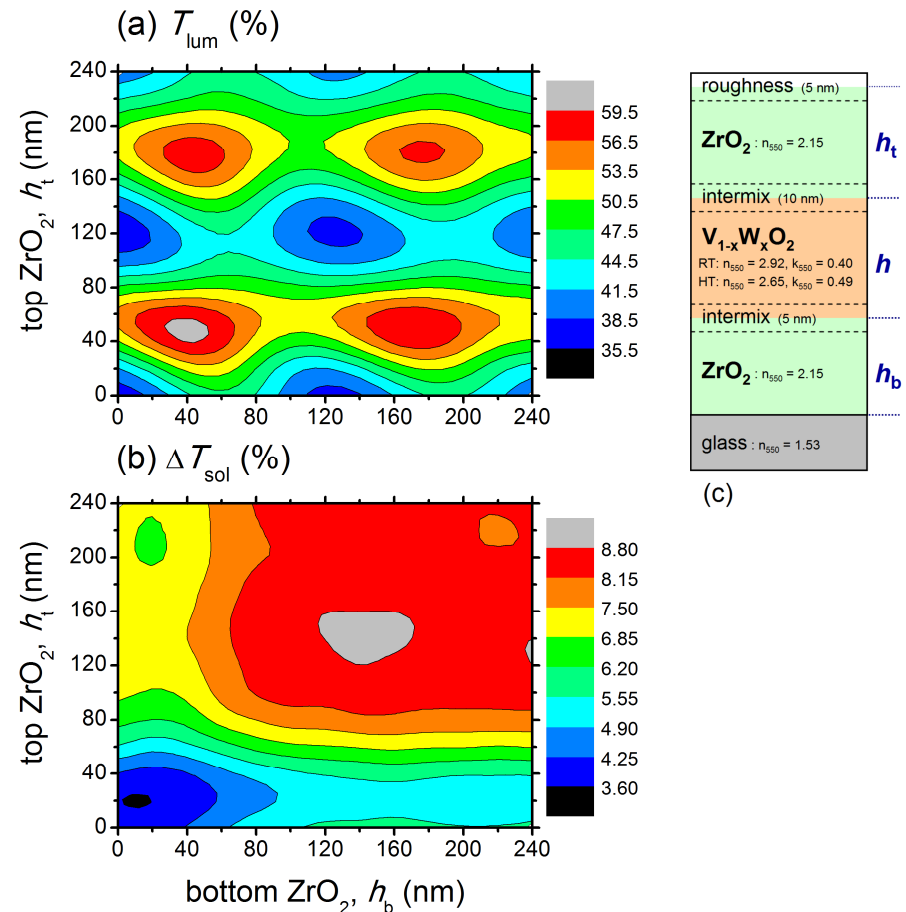
Pokud je některá z vrstviček tlustá \Leftrightarrow nekoherentní, např. č. N-1 je skleněný substrát: výpočet amplitud provedeme pro různé hodnoty fázového posuvu při průletu nekoherentní vrstvičkou (např. 0° , 10° , ..., 350°) a příslušné intenzity (kvadráty amplitud) zprůměrujeme

Transfer matrix formalism

Příklad užití:
rychlá optimalizace
termochromických multivrstev
v širokém rozsahu tloušťek
jednotlivých vrstviček

Bod po bodu (byť se
softwarem počítajícím
transmitanci): **1 den** na každý
obrázek jako ten ukázaný

Po napsání specializovaného
programu využívajícího
transfer matrix formalism:
1 minuta



T_{lum} = průhlednost
 ΔT_{sol} = kvantifikace termochromičnosti

[J. Houska et al., Sol. Energy Mater.
Sol. Cells 191, 365 (2019)]

Určení zakázaného pásu z T (resp. z absorbčního koeficientu α)

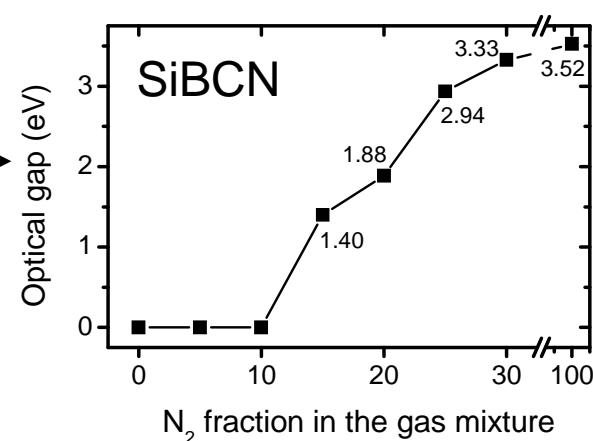
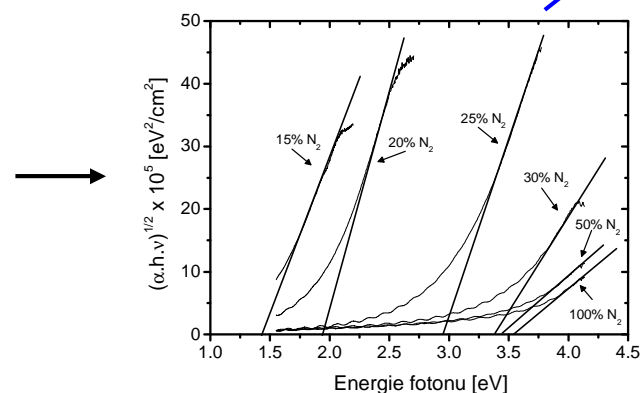
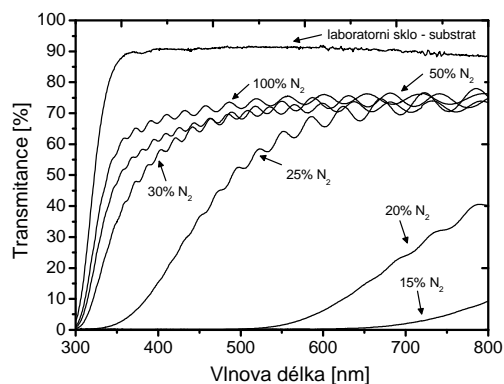
Přímý zakázaný pás (přímý \times nepřímý: viz výše)

$\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^{1/2}$, resp. $(\alpha\hbar\omega)^2 \sim \hbar\omega - E_g$ (Tauc plot)

Nepřímý zakázaný pás a amorfní materiály

$\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^2$, resp. $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega - E_g$ (Tauc plot)

Optický zakázaný pás (též Tauc gap) je průsečík tečny k lineární části této závislosti a osy x



(Přesněji jde o $E_g - E_p$: malá oprava kvůli fononům)

[V. Petrman et al., *Acta Mater.* 59, 2341 (2011)]

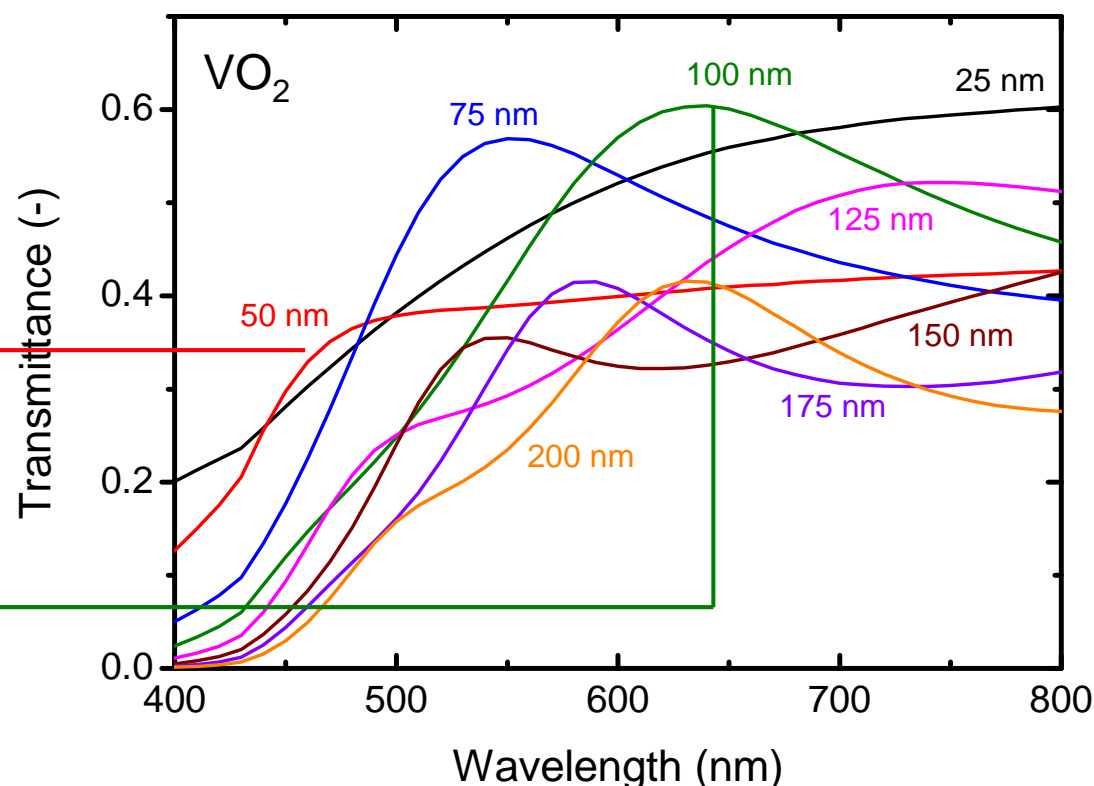
Souvislost T a objemových vlastností

Triviální - ale ne vždy respektovaný - fakt:
materiálovou vlastností (nezávisející na tom jak tlustou jeho vrstvu jsme právě nadeponovali) je extinkční nebo absorpční koeficient, nikoliv transmittance

Vzhledem k interferenci
ani neplatí, že je T
tloušťce úměrná

tloušťka VO_2 50 nm:
 T ve viditelném spektru
< 40%

tloušťka VO_2 100 nm:
 T ve viditelném spektru
až > 60%



Souvislost A a objemových vlastností

T a R jsou ovlivněny interferencí \Rightarrow nemonotónní závislost na tloušťce d . **Minima T odpovídají maximům R a naopak.**

Absorbce, $A = 1 - T - R$, je interferencí ovlivněna málo (pro vrstvu bez substrátu vůbec) \Rightarrow monotónní závislost na tloušťce d .

Odvození pro kolmý dopad na vrstvu ve vzduchu (jako o 6-8 slidů výše, ale nyní pro nenulové k)

$$R_{\text{jeden_odraz}} = R' = |n+ik-1|^2/|n+ik+1|^2$$

$$A_{\text{jeden_průchod}} = A' = (1 - e^{-4\pi kd/\lambda})$$

$$A = (1 - R')[A' + R'(1 - A')A' + R'^2(1 - A')^2A' + \dots]$$

$$= (1 - R')A'/(1 - R' + R'A') \quad (\text{pro malé } k \text{ se to blíží } A')$$

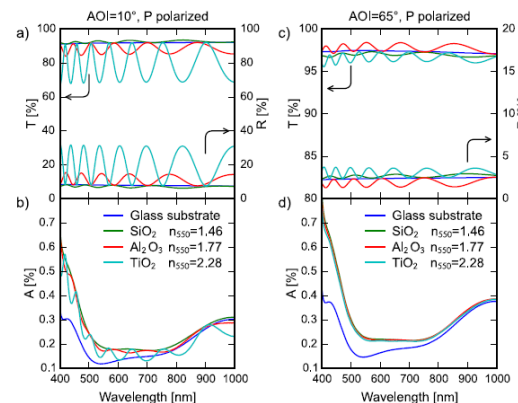
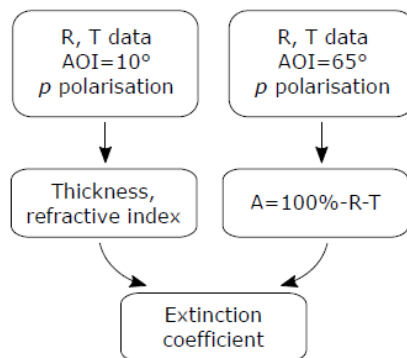
Paralelně k elipsometrii je tedy možné vyhodnotit k ze spektrofotometrie, nikoliv ovšem z T ale z $A = 1 - T - R$. T a R musí být měřeny pod stejným úhlem, ale ne nutně nulovým.

Souvislost A a objemových vlastností

T a R jsou ovlivněny interferencí \Rightarrow nemonotónní závislost na tloušťce d . **Minima T odpovídají maximum R a naopak.**

Absorbce, $A = 1 - T - R$, je interferencí ovlivněna málo (pro vrstvu bez substrátu vůbec) \Rightarrow monotónní závislost na tloušťce d .

Paralelně k elipsometrii je tedy možné vyhodnotit k ze spektrofotometrie, nikoliv ovšem z T ale z $A = 1 - T - R$. T a R musí být měřeny pod stejným úhlem, ale ne nutně nulovým.



[R. Vernhes et al., Optics Express 23, 28501 (2015)]

10° \Rightarrow interference silně ovlivňuje T a $R \Rightarrow d, n$

65° blízko Brewsterova úhlu \Rightarrow interference ovlivňuje A ještě méně než jindy \Rightarrow přesné k

Souvislost optických vlastností (v IR) a statické dielektrické konstanty ϵ_{dc}

Níže uvedené platí bez ohledu na to, zda je zdrojem surových dat IR elipsometrie nebo IR transmittance/reflektance (FTIR)

Pro získání $\epsilon(\omega) = n^2(\omega)$ stačí na surová data naitovat **součet** Gaussových nebo Lorentzových oscilátorů (viz výše)

Lze však také naitovat **součin** obsahující frekvence podélných (longitudinal) a příčných (transverse) vln ω_L, ω_T

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1-N} (\omega_{Lj}^2 - \omega^2 - iB_{Lj}\omega) / (\omega_{Tj}^2 - \omega^2 - iB_{Tj}\omega)$$

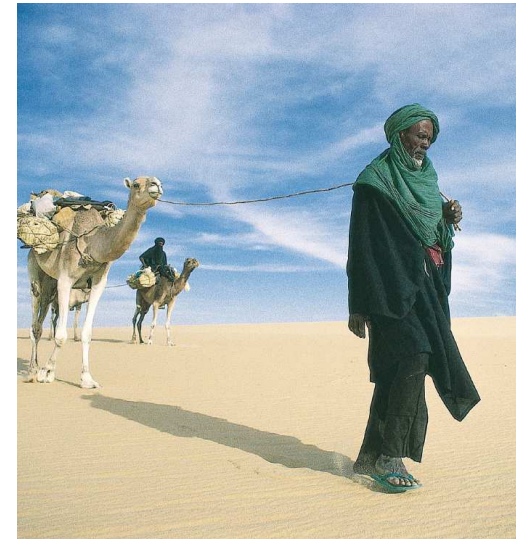
Odsud $\epsilon_{dc} = \epsilon(0) = \epsilon(\infty) \prod_{j=1-N} (\omega_{Lj}^2 / \omega_{Tj}^2)$
(Lyddane-Sachs-Teller relationship)

Souvislost odrazivosti a módy

Bílá barva = vysoká odrazivost všech vlnových délek. Podle očekávání nalezneme např. u požárních obleků (podeponovaných tenkou vrstvou Al).



Proč se tedy beduíni na horké poušti oblékají do černého? Není jim zbytečně velké horko? Mají pro to fyzikální důvod?



Souvislost odrazivosti a módy

Proč se tedy beduíni na horké poušti oblékají do černého? Není jim zbytečně velké horko? Mají pro to fyzikální důvod?

Mají. Černá látka se sice ohřeje (až o 6°C) více, toto teplo však volná róba nepředá přímo tělu, ale vrstvě vzduchu mezi róbou a tělem. Teplejší vzduch rychleji stoupá vzhůru (pro vhodný střih až komínový efekt) a **vzniklé proudění** ochlazuje povrch těla, usnadňuje pocení.

Beduíni nejsou blbci

letters

Nature 283, 373 - 375 (24 January 1980); doi:10.1038/283373a0

Why do Bedouins wear black robes in hot deserts?

AMIRAM SHKOLNIK, C. RICHARD TAYLOR¹, VIRGINIA FINCH² & ARIEH BORUT

¹Department of Zoology, Tel Aviv University, Tel Aviv, Israel
²Museum of Comparative Zoology, Harvard University, Cambridge, Massachusetts 02138



Informaci převzal server prozeny.cz :-)

[KRÁSA A MÓDA](#)[VZTAHY](#)[ŽIVOTNÍ STYL](#)[BYDLENÍ](#)[RODINA](#)[HOROSKOPY](#)[RECEPTY](#)

Prozeny.cz > Životní styl > 7 triků, jak přežít vedro

7 triků, jak přežít vedro



LUCIE MULLEROVÁ
25. 6. 2019



V nejbližších dnech se pořádně zapotíme. Podle meteorologů nás čekají tropická vedra. V lese či ve stínu u rybníka to nemusí být nijak nepříjemné, ale jak je přežít v běžném pracovním procesu, v rozpálených ulicích a podobně? Tyhle tipy vás určitě překvapí.

4. Černé oblečení? Ano, ale...

Je všeobecně známo, že **černá barva** přitahuje světlo (sluneční záření), kdežto bílá (a obecně světlejší barvy) ho odráží. Takže v černém tričku vám bude o dost větší horko než v bílém.

Jenže proč tedy v jižních zemích a arabském světě, kde je vedro vlastně pořád, chodí lidé převážně v černém oblečení? Kromě toho, že je to věcí jejich kultury, tak za určitých podmínek v něm totiž může být příjemnější! Jde o to, že jejich oblečení je volné a z materiálů, které nepřilnou k tělu. „Černá látka se sice ohřeje až o šest stupňů více, toto teplo ale volná róba nepředá přímo tělu, ale vrstvě vzduchu mezi róbou a tělem. Teplejší vzduch ale stoupá rychleji vzhůru, pro vhodný střih je to až komínový efekt, a vzniklé proudění ochlazuje povrch těla a usnadňuje pocení,“ vysvětlil Jiří Houska z katedry fyziky Fakulty aplikovaných věd západočeské univerzity v Plzni.

S našimi střihy a materiály je tedy na černé oblečení lepší zapomenout, pokud byste ale ve skříni našli třeba nějaký arabský model, rozhodně v něm vedra přečkáte lépe.

Optika monokrystalů, dvojlom

Krystal je opticky izotropní (nemá optickou osu) \Rightarrow charakterizován jediným indexem lomu n (viz výše)

Krystal má optickou osu \Rightarrow charakterizován dvěma indexy lomu

- n_o (**ordinary**) pro paprsek s polarizací kolmou na optickou osu
- n_e (**extraordinary**) pro paprsek s polarizací rovnoběžnou s optickou osou

Paprsek dopadající z obecného směru s obecnou polarizací:

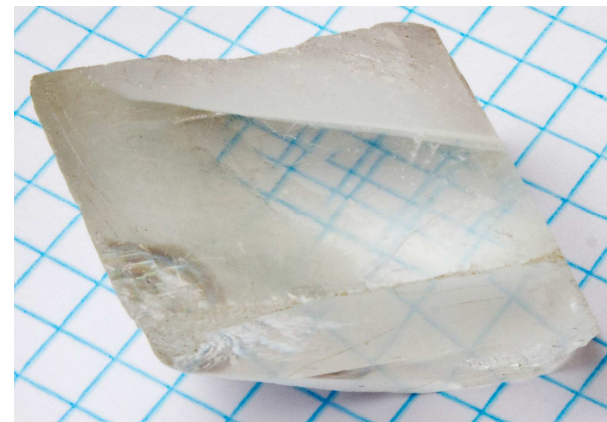
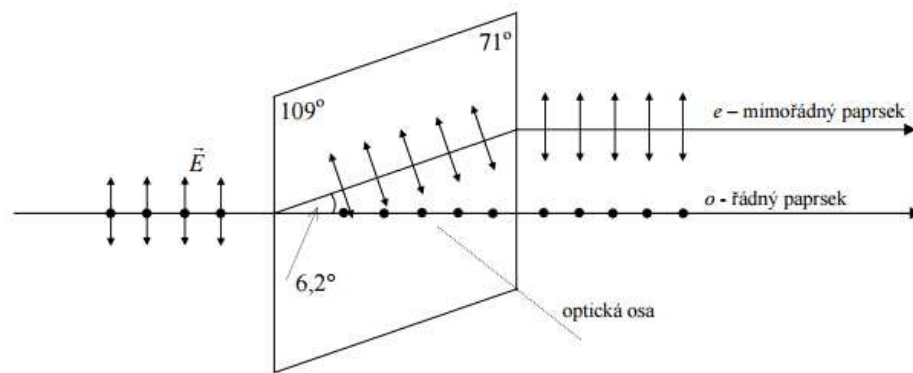
- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Mimořádný paprsek je proto proti řádnému posunutý, a to i při kolmém dopadu

Optika monokrystalů, dvojlom

- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Mimořádný paprsek je proto proti řádnému posunutý, a to i při kolmém dopadu



kalcit

Výjimkou je světlo dopadající ve směru optické osy: to je celé polarizované kolmo na ni, tj. má jen řádný paprsek

Optika monokrystalů, dvojlom

- polarizace jedné složky je kolmá na optickou osu \Rightarrow řídí se indexem n_o (**řádný paprsek**)
- polarizace druhé složky svírá s optickou osou obecný úhel \Rightarrow řídí se indexem mezi n_o a n_e (**mimořádný paprsek**)

Kubická soustava (jediná, ale zahrnuje mnoho materiálů):
opticky izotropní

Hexagonální, tetragonální, trigonální soustava:
uniaxiální (jedna optická osa)

Orthorhombická, monoklinická, triklinická soustava:
biaxiální (dvě optické osy \Rightarrow oba paprsky mohou být mimořádné)

Optika monokrystalů, dvojlom

Příklady uniaxiálních materiálů - tabulka z wikipedie

Material	Crystal system	n_o	n_e	Δn
calcite CaCO_3	Trigonal	1.658	1.486	-0.172
barium borate BaB_2O_4	Trigonal	1.6776	1.5534	-0.1242
lithium niobate LiNbO_3	Trigonal	2.272	2.187	-0.085
beryl $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$	Hexagonal	1.602	1.557	-0.045
tourmaline (complex silicate)	Trigonal	1.669	1.638	-0.031
ruby Al_2O_3	Trigonal	1.770	1.762	-0.008
sapphire Al_2O_3	Trigonal	1.768	1.760	-0.008
ice H_2O	Hexagonal	1.309	1.313	+0.004
magnesium fluoride MgF_2	Tetragonal	1.380	1.385	+0.006
quartz SiO_2	Trigonal	1.544	1.553	+0.009
silicon carbide SiC	Hexagonal	2.647	2.693	+0.046
zircon, low ZrSiO_4	Tetragonal	1.920	1.967	+0.047
zircon, high ZrSiO_4	Tetragonal	1.960	2.015	+0.055
rutile TiO_2	Tetragonal	2.616	2.903	+0.287

→ proto je kalcit na fotografii o 2 slidy výše

U některých je $n_o > n_e$, u některých $n_o < n_e$

Využití dvojlomu - waveplate

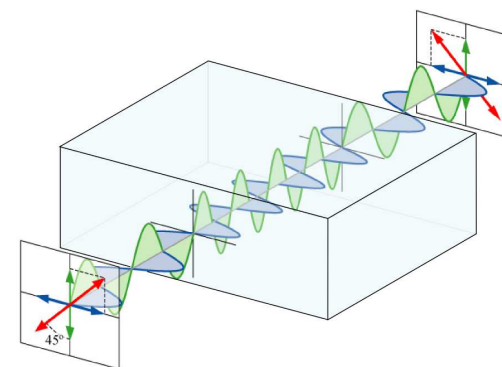
Waveplate: destička uniaxiálního materiálu, s optickou osou v rovině povrchu na který kolmo dopadá světlo

Složka světla polarizovaná podél **ordinary axis** (kolmá na optickou osu) cítí ordinary refractive index n_o

Složka světla polarizovaná podél **extraordinary axis** (rovnoběžná s optickou osou) cítí extraordinary ref. index n_e

Ta z dvojice výše uvedených os která odpovídá menšímu indexu lomu z dvojice n_o , n_e se nazývá **fast axis**

Složky světla cítící různý index lomu projdou destičkou různě rychle, jejich **fázový rozdíl se proto změní** (na obrázku o $\lambda/2$)

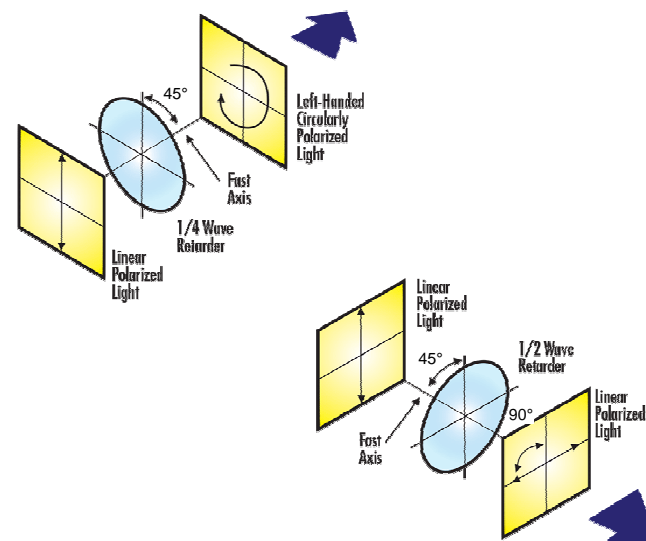


Využití dvojlomu - waveplate

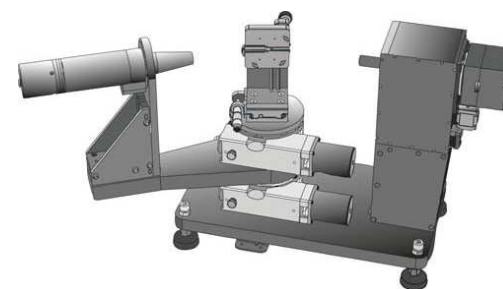
Složky světla cítící různý index lomu projdou destičkou různě rychle, jejich **fázový rozdíl se proto změní**

Dva časté případy:

- posun o $\lambda/4$ (**quarter-wave plate**):
např. lineární polarizaci v úhlu 45° od fast axis změní na kruhovou
- posun o $\lambda/2$ (**half-wave plate**):
např. lineární polarizaci v úhlu 45° od fast axis pootočí o 90°



Aplikace například při konstrukci elipsometru (první polovina této kapitoly):
nastavení polarizace dopadajícího a měření polarizace odraženého světla



Jones matrix

Jonesova matice, definovaná první polovině kapitoly, se používá i pro popis optických prvků na které paprsek dopadá kolmo: kolmý paprsek nemá rovinu dopadu, ale platí konvence horizontal = p, vertical = s

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix}$$

Horizontal polarizer

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Vertical polarizer

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Right circular polarizer

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -i \\ i & 1 \end{pmatrix}$$

Left circular polarizer

$$\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & i \\ -i & 1 \end{pmatrix}$$

Jones matrix

Jonesova matice, definovaná první polovině kapitoly, se používá i pro popis optických prvků na které paprsek dopadá kolmo: kolmý paprsek nemá rovinu dopadu, ale platí konvence horizontal = p, vertical = s

$$\begin{pmatrix} E_p^{\text{refl}} \\ E_s^{\text{refl}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{ps} \\ r_{sp} & r_{ss} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_p^{\text{inc}} \\ E_s^{\text{inc}} \end{pmatrix}$$

Quarter-wave plate (+i pro horizontal, -i pro vertical fast axis)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & i \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -i \end{pmatrix}$$

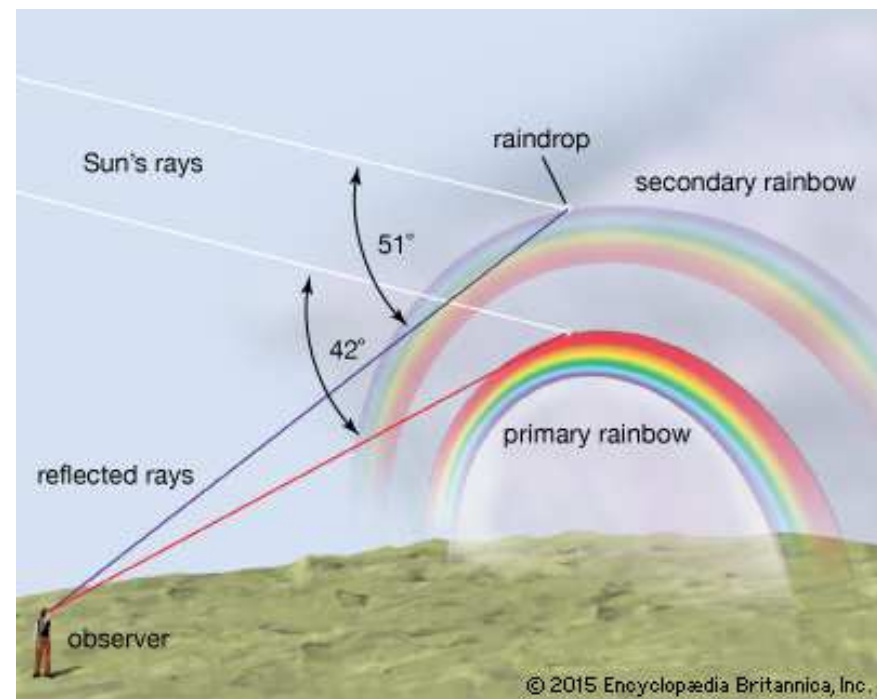
Half-wave plate (fast axis v úhlu θ od horizontal)

$$\begin{pmatrix} \cos 2\theta & \sin 2\theta \\ \sin 2\theta & -\cos 2\theta \end{pmatrix}$$

Duha

Příklad odrazu a lomu světla
pro úhel dopadu (pro jednou) $\neq 90^\circ$

Proč vidíme (primární) duhový oblouk právě v úhlu 42°
od směru slunečních paprsků?



Duha

Duha prvního řádu: při průchodu kulovou vodní kapkou s indexem lomu n změní paprsek směr o úhel $180^\circ - 2\phi$.
Duhu vidíme ve směru odkud paprsky přicházejí do oka, tj. v úhlu 2ϕ od bodu kam by paprsek dopadl kdyby nepršelo.

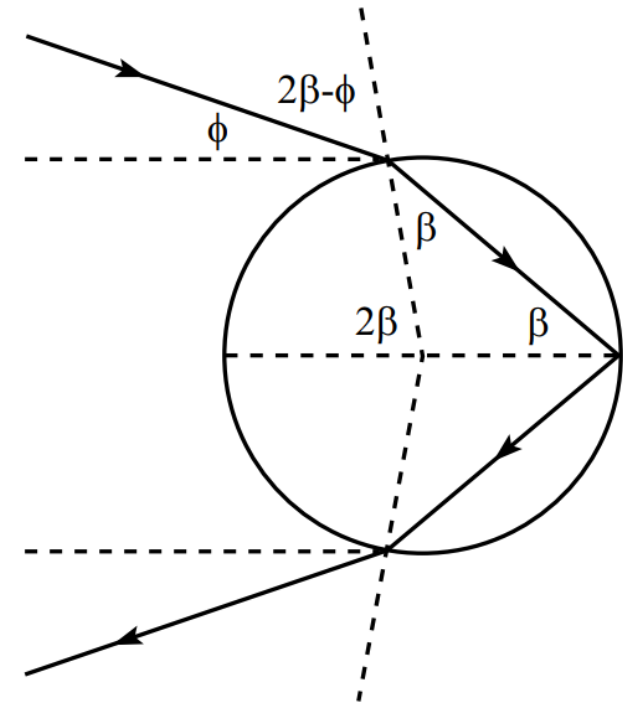
Snellův zákon obecně říká $n_1 \sin \alpha_1 = n_2 \sin \alpha_2$



$$\sin(2\beta - \phi) = n \sin \beta$$



$$\phi = 2\beta - \arcsin(n \sin \beta)$$



Duha

$$\sin(2\beta - \phi) = n \sin \beta \Rightarrow \phi = 2\beta - \arcsin(n \sin \beta)$$

Směry výstupních paprsků sice závisí na úhlu dopadu \Leftrightarrow na vzdálenosti dráhy paprsku od středu kapky (paprsek procházející středem nezmění směr vůbec), ale nahromadí se kolem nulové derivace funkce $\phi(\beta)$ (podobné ϕ v širokém rozsahu β)

$$\phi'(\beta) = 0$$

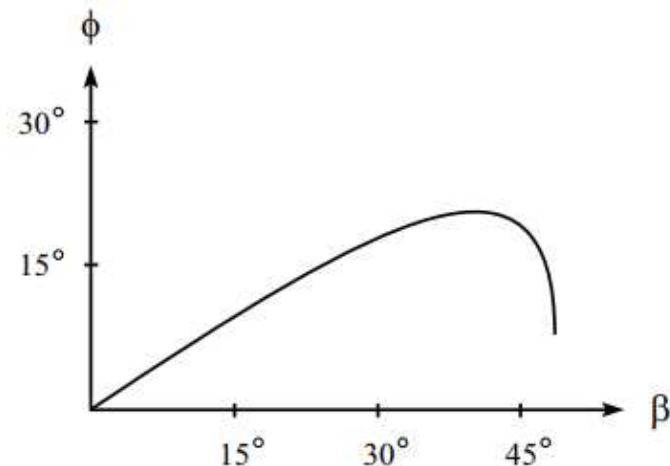


$$\sin^2(\beta_{\max}) = (4 - n^2)/3n^2$$



$$\text{(pro index lomu vody) } 2\phi_{\max} = 42^\circ$$

Uvedených 42° je tzv. "duhový úhel"
(již Roger Bacon 1214-1294)



Duha

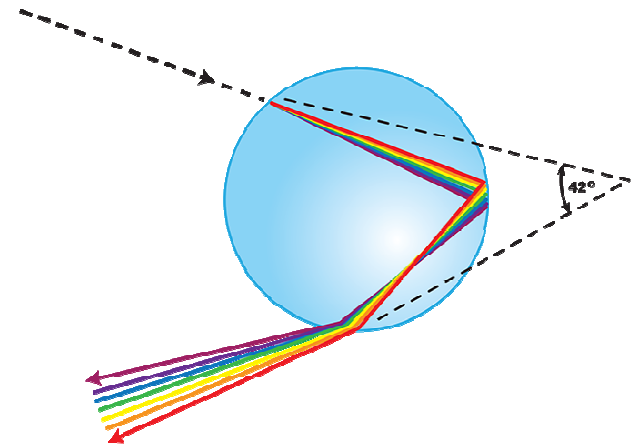
Výše uvedené by stačilo, aby pás kolem 42° byl **světlejší**.
Díky klesající závislosti $n(\lambda)$ (viz výše) je navíc **barevný**.

Červený konec spektra ($n_{\text{H}_2\text{O}}=1.332$): $2\phi_{\text{max}} = 42.2^\circ$

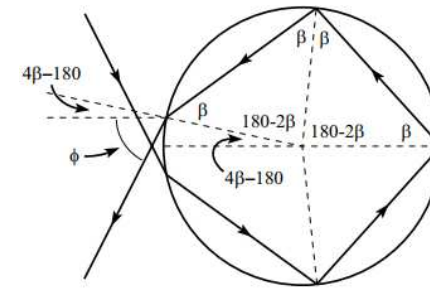
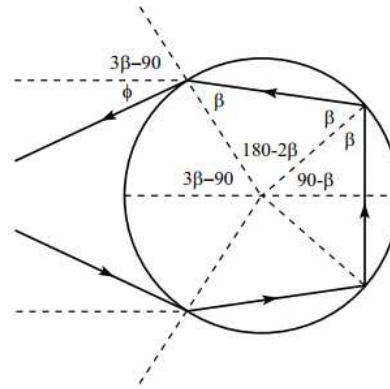
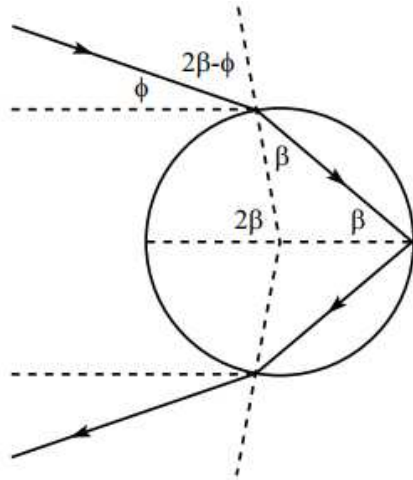
Fialový konec spektra ($n_{\text{H}_2\text{O}}=1.344$): $2\phi_{\text{max}} = 40.5^\circ$

Co plyne z úhlu 42° :

- ze země můžeme vidět oblouk duhy jen pokud je Slunce nejvýše 42° nad horizontem
- celý kruh duhy můžeme vidět z letadla majícího horizont nejméně (pro Slunce na horizontu) 42° pod sebou



Duha



Duha 1. řádu

$$n \sin \beta = \sin(2\beta - \phi)$$

$$|2\phi_{\max}| \quad 42^\circ$$

2. řádu

$$\sin(3\beta - 90^\circ + \phi)$$

$$51^\circ$$

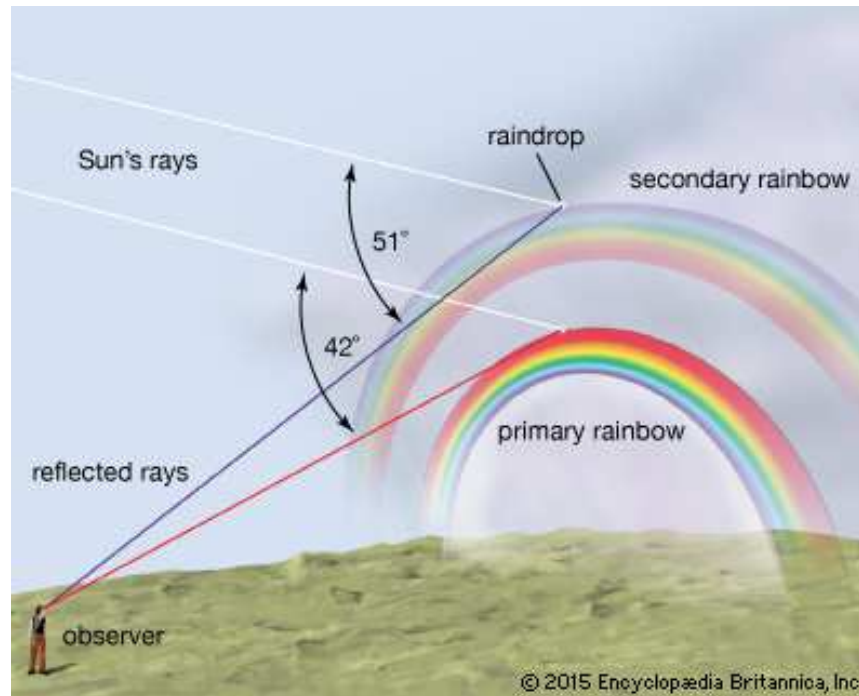
3. řádu

$$\sin(4\beta - 180^\circ + \phi) \dots$$

$$138^\circ \dots$$

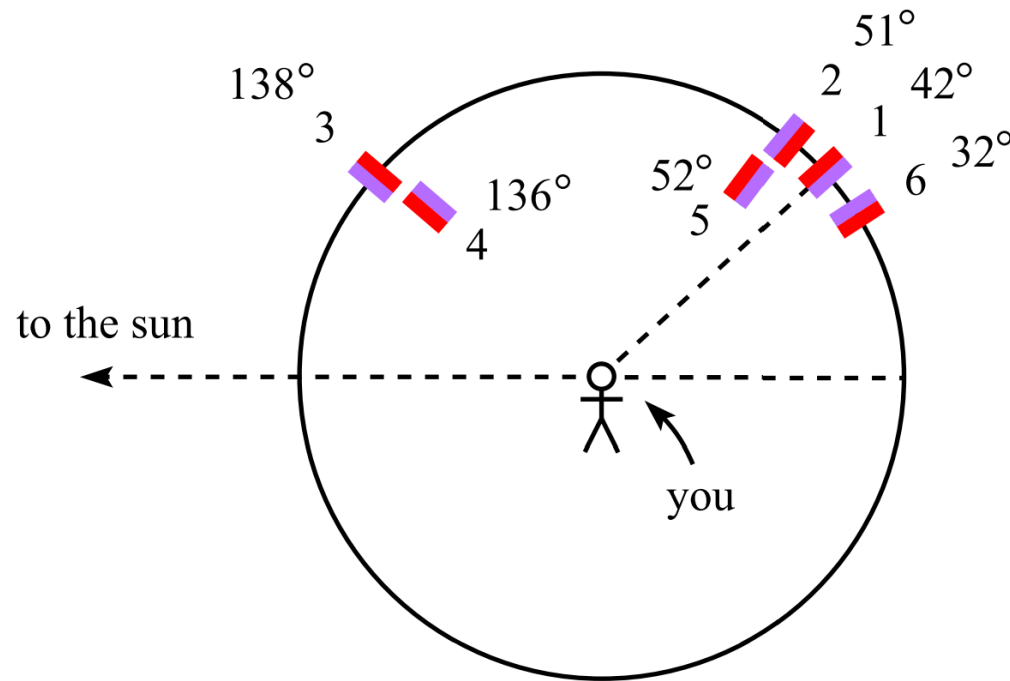
(horní a dolní polovina kapky vede na opačná znaménka ϕ)

Duha



- S růstem řádu duhy ovšem klesá intenzita, neboť
- účastní se klesající část původního paprsku
 - $n \sin \beta_{\max}$ se postupně blíží 1, tj. $2\phi_{\max}$ nastává pro téměř tečné paprsky, pro které má kapka nízký účinný průřez

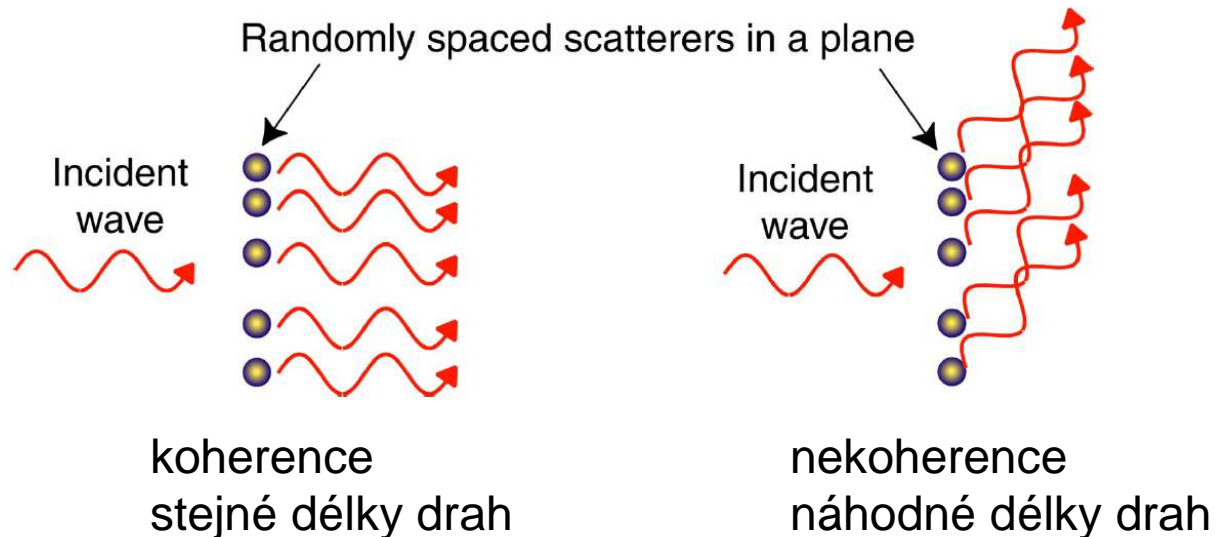
Duha



- S růstem řádu duhy ovšem klesá intenzita, neboť
- účastní se klesající část původního paprsku
 - $n \sin \beta_{\max}$ se postupně blíží 1, tj. $2\phi_{\max}$ nastává pro téměř tečné paprsky, pro které má kapka nízký účinný průřez

Rozptyl světla

Z hlediska jednotlivých atomů nastává rozptyl vždy, na každém atomu se část světla ve všech směrech, včetně směru dopředu, rozptýlí (Raleigh: účinný průřez $\sim \lambda^{-4}$).



Jde však o to jakým způsobem vlny rozptýlené jednotlivými atomy interferují

Rozptyl světla

Homogenní materiál:

Směrem dopředu a dozadu rozptýlené vlny od jednotlivých atomů interferují konstruktivně, intenzitu světla to neovlivní. Rozptylující atomy však nekmitají ve fázi s EM polem, proto i průhledné materiály mají $n > 1$.

V jiných směrech rozptýlené vlny od jednotlivých atomů interferují destruktivně (vždycky se najde jiný atom odpovídající dráhovému rozdílu $\lambda/2$), rozptyl do stran je tedy v dobrém přiblížení nulový (tím přesněji čím je atomární hustota vyšší)

Rozptyl světla

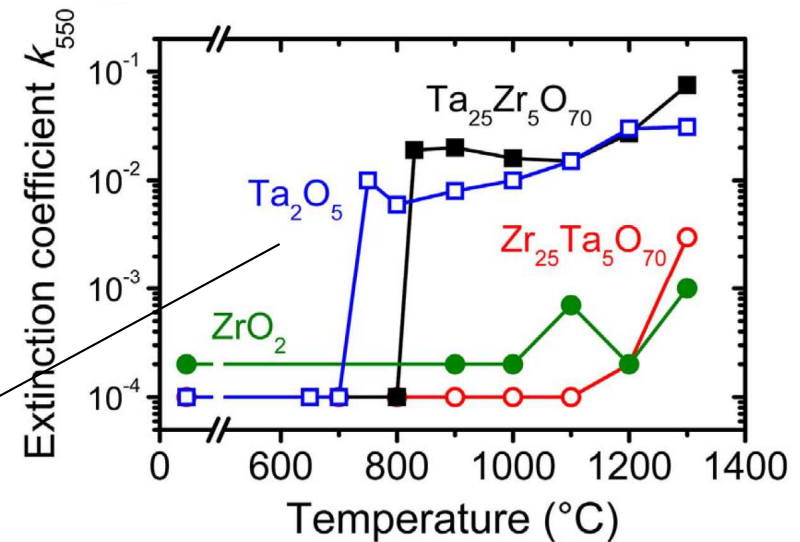
Heterogenní materiál:

V jiných směrech než dopředu a dozadu vlny neinterferují zcela destruktivně, existuje proto rozptyl v obvyklém / makroskopickém slova smyslu

V pevných látkách (ve vzduchu viz níže) je rozptyl významný v případě přítomnosti krystalků srovnatelných s vlnovou délkou

Žíhání vedlo ke vzniku krystalků

- Ta_2O_5 ($\approx 1\mu\text{m} \Rightarrow$ skokový pokles průhlednosti)
- ZrO_2 (o řád menší \Rightarrow materiál zůstává efektivně homogenní)



Thermal stability of structure, microstructure and enhanced properties of Zr-Ta-O films with a low and high Ta content

Š. Zuzjaková, P. Zeman^{*}, S. Haviar, R. Čerstvý, J. Houška, J. Rezek, J. Vlček

Department of Physics and NTIS – European Centre of Excellence, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 306 14 Plzeň, Czech Republic

Rozptyl světla

Na slidech o spektrofotometrii je automaticky uvažováno
 $\text{Transmittance} + \text{Reflectance} + \text{Absorption} = 1$

Ve skutečnosti

$\text{Transmittance} + \text{Reflectance} + \text{Absorption} + \text{Scattering} = 1$

nebo z hlediska jednotlivých atomů

$\text{Scattering dopředu} + \text{Scattering dozadu} + \text{Absorption} +$
 $\text{Scattering do stran} = 1$

Proč je obloha modrá a oblaka bílá

S ohledem na výše uvedený Raleighův vztah (účinný průřez pro rozptyl $\sim \lambda^{-4}$) se nejvíce rozptuluje modré světlo.

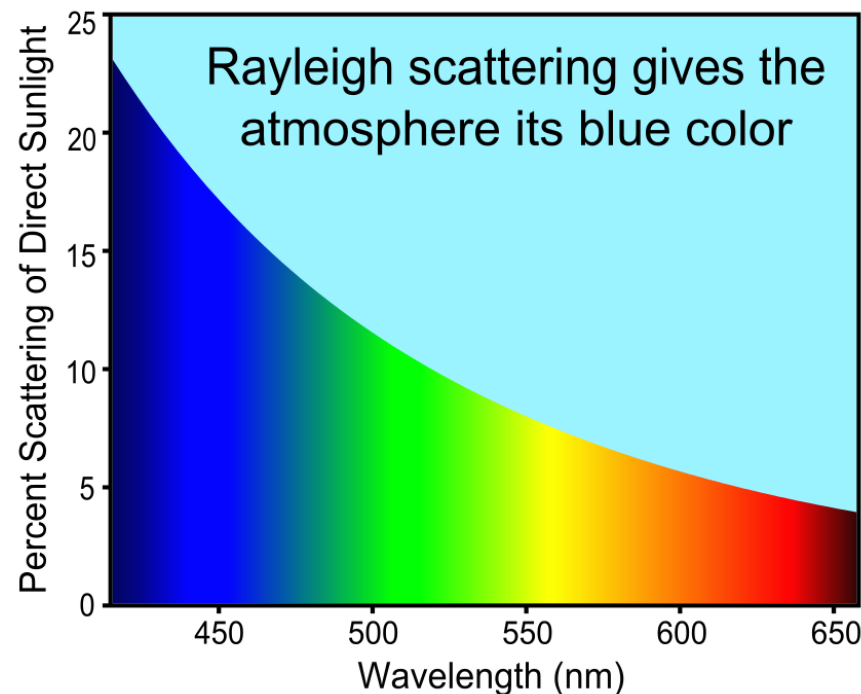
V málo rozptýleném světlu ze směru blízko Slunce zbývá o to více červené, zejména když je Slunce na obzoru a světlo musí skrz atmosféru urazit delší dráhu.



Proč je obloha modrá a oblaka bílá

S ohledem na výše uvedený Rayleighův vztah (účinný průřez pro rozptyl $\sim \lambda^{-4}$) se nejvíce rozptuluje modré světlo

Ale na čem se rozptyluje, co jsou ty nehomogenity velikostí srovnatelné s λ ? Jednotlivé molekuly jsou příliš malé. Nečistot je příliš málo, a jen u povrchu (obloha je modrá i z letadla)



Proč je obloha modrá a oblaka bílá

S ohledem na výše uvedený Raleighův vztah (účinný průřez pro rozptyl $\sim \lambda^{-4}$) se nejvíce rozptuluje modré světlo

Ale na čem se rozptyluje, co jsou ty nehomogenity velikostí srovnatelné s λ ? Jednotlivé molekuly jsou příliš malé. Nečistot je příliš málo, a jen u povrchu (obloha je modrá i z letadla)

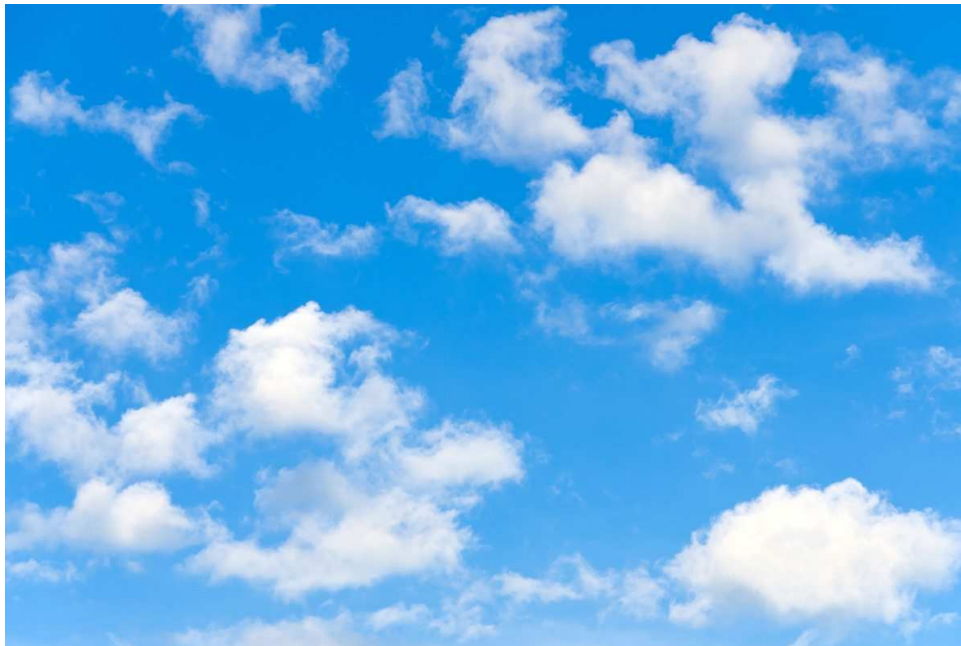
Rozptyl je důsledkem fluktuací hustoty (tím se liší plyn od pevné látky, proto rozptyl ve vzduchu a ne ve skle), koná se na náhodných lokálních zředěninách a zhuštěninách vzduchu.

Je větší úhlu pohledu zda jde o rozptyl na jednotlivých molekulách (následovaný interferencí) nebo o rozptyl na celých zředěninách / zhuštěninách, výsledek je stejný.

Proč je obloha modrá a oblaka bílá

Mraky obsahují vodní kapičky řádově větší než λ , všechny vlnové délky proto rozptylují (lámou) podobně, proto jsou bílé.

Bouřkové mraky obsahují vody ještě více a neprojde jimi skoro žádné světlo, proto jsou šedé/černé. Při pohledu z letadla na jejich horní stranu (\Rightarrow reflektance, nikoliv transmitance) jsou bílé jako všechny ostatní.



Navigace

Rozptýlené světlo je částečně polarizované, tečně ke kružnici kolem Slunce (světlo původně polarizované v rovině 'xy' a následně rozptýlené ve směru y je polarizované ve směru x), totéž pokud bychom jej brali jako odražené (viz odlišné Fresnelovy rovnice pro odraz p- a s-polarizovaného světla)

Pomocí dvojlohu můžeme určit směr polarizace světla z různých míst oblohy, a díky průsečíku příslušných přímek směr ke Slunci schovanému za mraky nebo pod obzorem

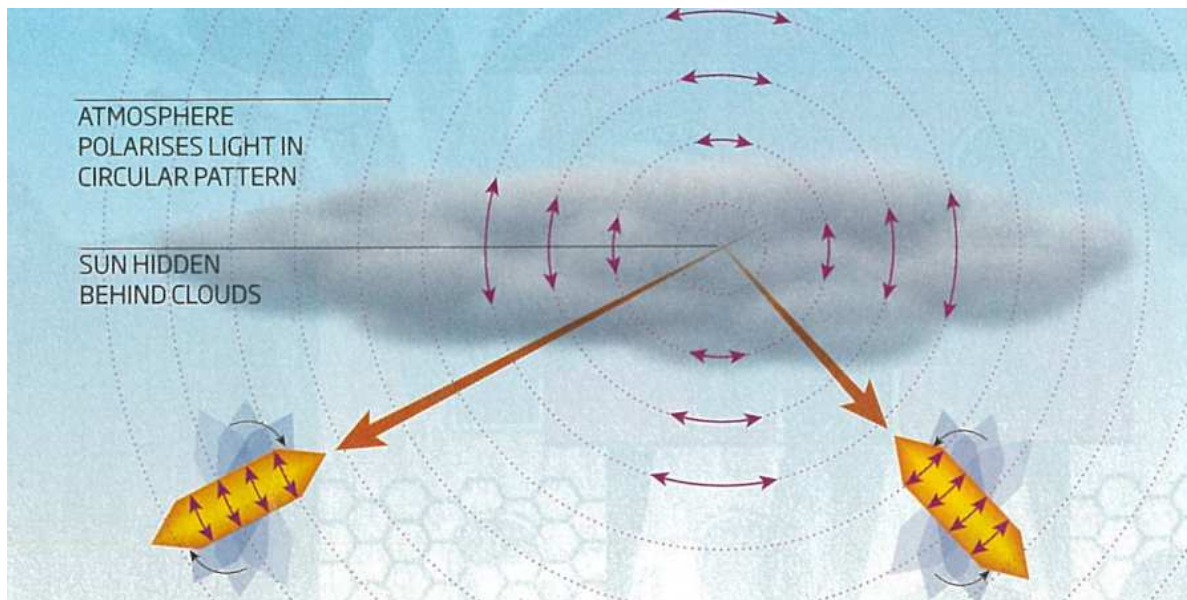
Již Vikingové (*Sólarsteinn* - patrně zmíněný islandský vápenec=kalcit)

"Hustě sněžilo, jak Sigurd (Sigurdor, Siegfried) předpověděl. Král povolal Raudúlfurovy syny, Sigurda a Dagura. Král je vyzval, aby se podívali ven, na celé obloze nebylo možno vidět jasné nebe. Pak se král zeptal Sigurda. Odpověděl jasně. Poté se král chopil slunečního kamene a držel ho směrem vzhůru. Viděl, kam směřoval paprsek světla z kamene, a byl to přesně tentýž směr, který určil Sigurd."



Navigace

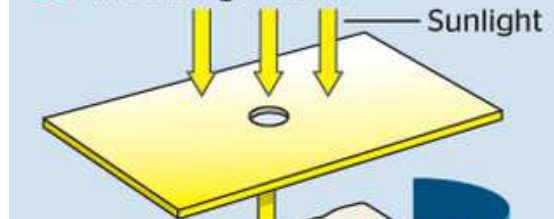
Pomocí dvojlomu můžeme určit směr polarizace světla z různých míst oblohy, a díky průsečíku příslušných přímek směr ke Slunci schovanému za mraky nebo pod obzorem



Navigating through clouds

On a cloudless day, the crystal is calibrated to work out at what angle relative to the Sun it will produce two equally bright beams of light

1 Pinhole channels sunlight into a single beam



2 Iceland spar crystal splits light into two beams



3 The crystal is rotated until the two projected beams are equal in brightness to give a direction reading for the position of the Sun behind the clouds

11) Fotoindukované vlastnosti

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

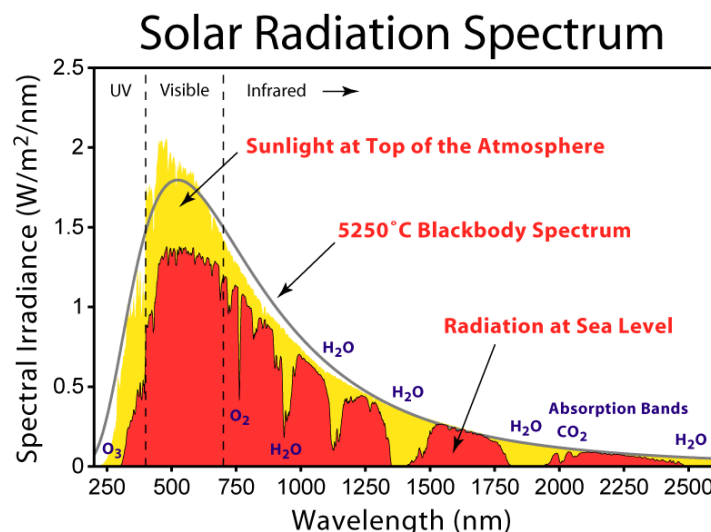
- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Využití (obvykle slunečního) světla

Při absorpci fotonu materiálem se energie fotonu převede na potenciální energii (primárně na pár elektron-díra)

Podmínkou je vhodná šířka zakázaného pásu: užší než energie fotonu (jinak k excitaci nedojde - elektron se nepohltí), ale nenulová (u kovů nemají pojmy jako excitace a díra smysl)

Jde o to uvedenou potenciální energii užitečně využít (užitečněji než např. na zpětné vyzáření fotonu)

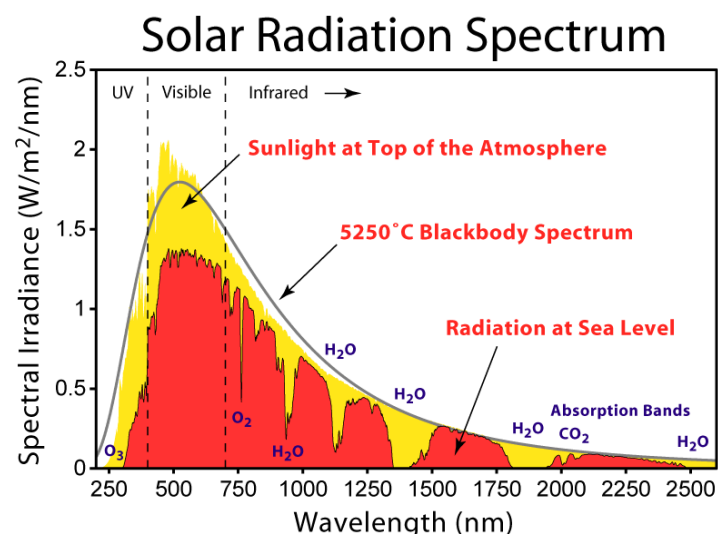


Využití (obvykle slunečního) světla

Jde o to uvedenou potenciální energii užitečně využít (užitečněji než např. na zpětné vyzáření fotonu)

Níže jsou probrány čtyři možnosti:

- i) rozklad nečistot
- ii) rozklad vody
- iii) hydrofobicita a hydrofilicita
- iv) sluneční články



Oxidační a redukční reakce

(připomenutí pojmů)

Oxidační reakce (oxidace látky "o kterou jde"):
v různých kontextech různý význam

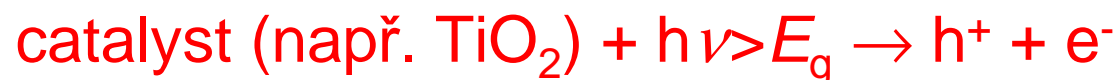
- zisk O
- ztráta H
- ztráta elektronu

Redukční reakce (redukce látky "o kterou jde"):
v různých kontextech různý význam

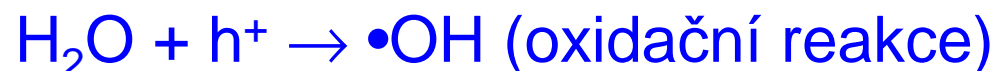
- ztráta O
- zisk H
- zisk elektronu

Rozklad nečistot (samočisticí efekt)

1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra



2a) díra reaguje s vodou na vysoce reaktivní radikál OH



2b) elektron reaguje s kyslíkem na vysoce reaktivní radikál O_2^-

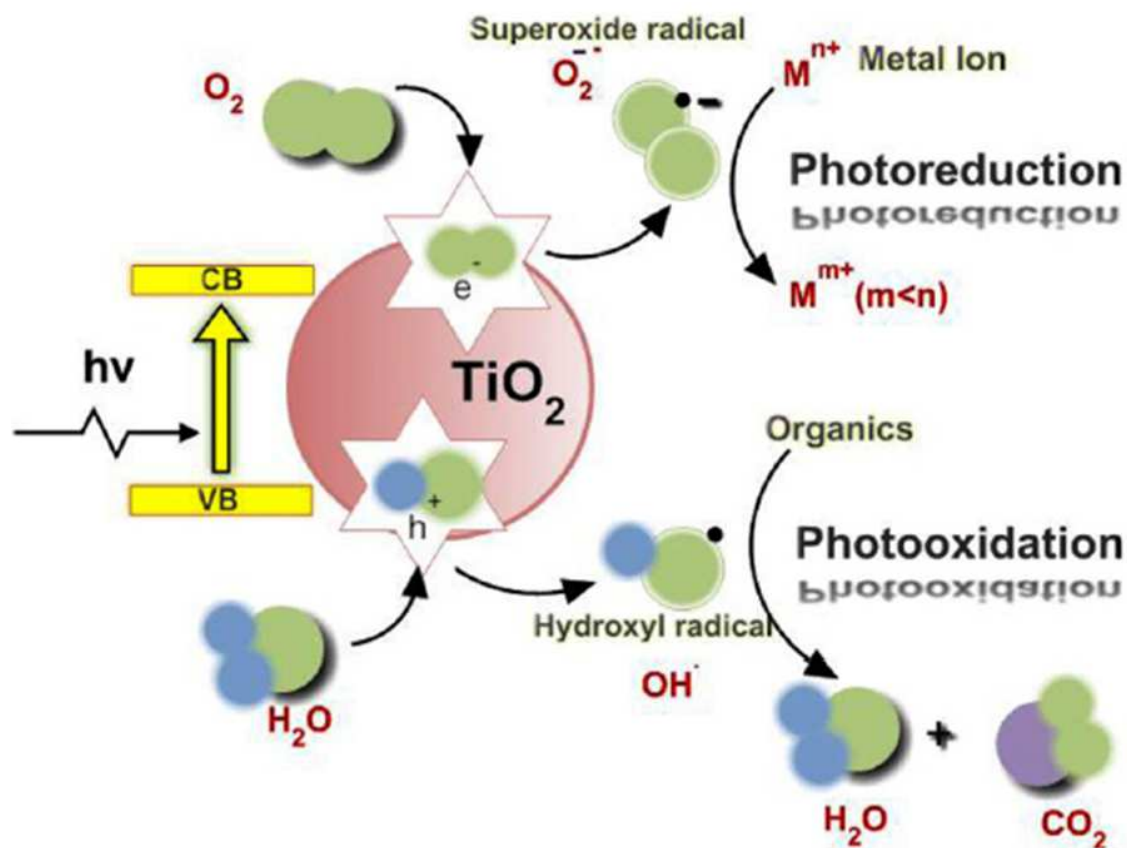


3) biolog/chemik: uvedené vysoce reaktivní radikály reagují s organickými sloučeninami (nečistotami) a rozkládají je (details už nejsou tématem pro fyziku pevných látek - nám jde o materiály garantující průběh bodů 1 a 2)

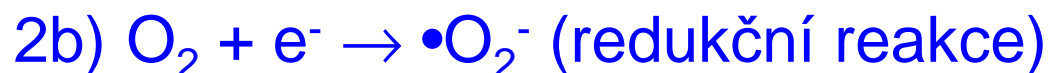
fyzik: v systému je v podobě radikálů přítomna potenciální energie, která se vždy nakonec do něčeho investuje ... zde do trhání vazeb v rozkládaných nečistotách

Rozklad nečistot (samočisticí efekt)

- 3) uvedené vysoce reaktivní radikály poté reagují s organickými sloučeninami (nečistotami) a rozkládají je



Rozklad nečistot (samočisticí efekt)



Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace).

ad 2a) potential level of donor (H_2O) musí být nad valenčním pásem (kde je díky bodu 1 připravená díra ochotná postoupit na vyšší hladinu)

ad 2b) potential level of acceptor (O_2) musí být pod vodivostním pásem (kde je díky bodu 1 připravený elektron ochotný spadnout na nižší hladinu)

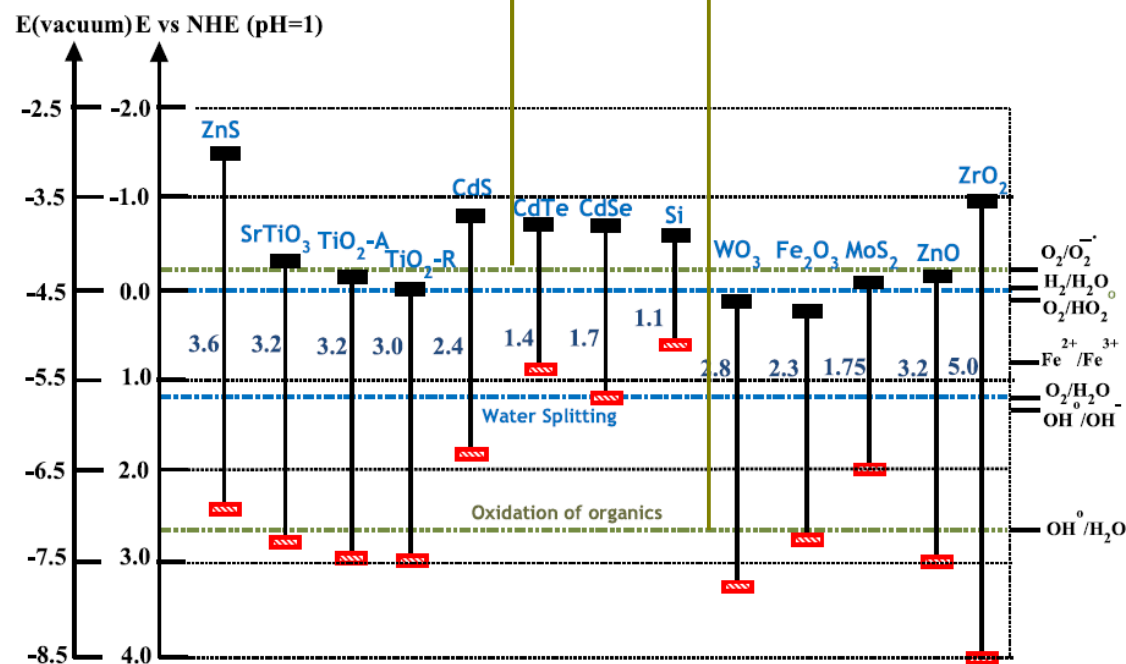
Rozklad nečistot (samočisticí efekt)

1) catalyst (např. TiO_2) + $h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$

2a) $\text{H}_2\text{O} + h^+ \rightarrow \bullet\text{OH}$ (oxidační reakce)

2b) $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \bullet\text{O}_2^-$ (redukční reakce)

Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace).



[R. Vinu et al.,
J. Indian Inst. Sci.
90, 193 (2010)]

Rozklad vody (produkce H₂ paliva)

1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra



2a) díra reaguje s vodou na kyslík a vodíkové ionty



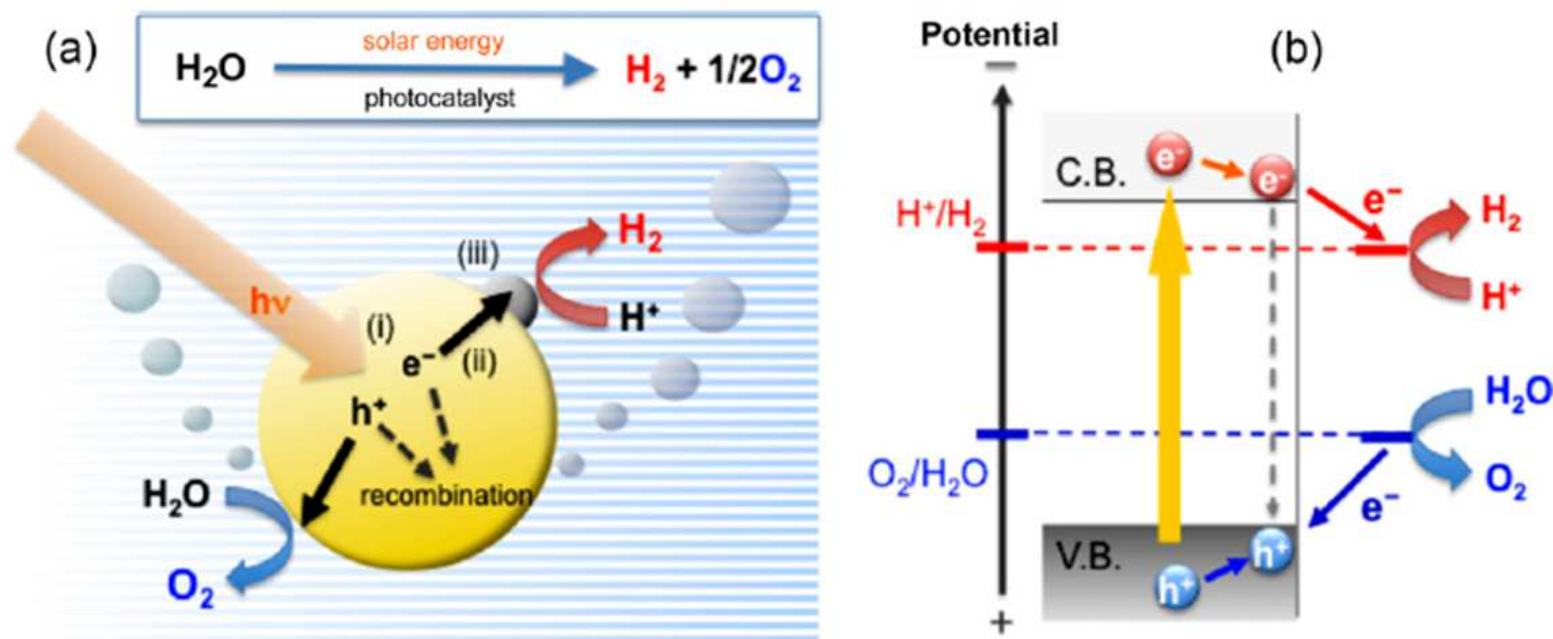
2b) elektron doplňuje vodíkové ionty na vodík



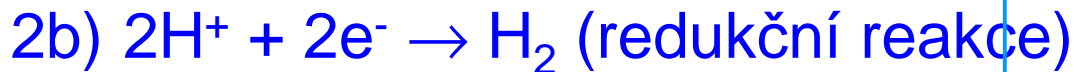
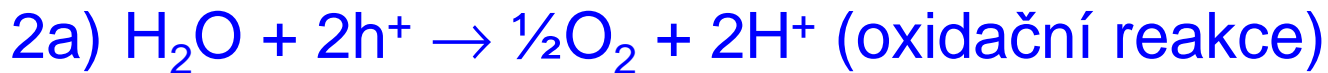
3) získáme tak zdarma (nespotřebávající se catalyst + voda + Slunce) vodíkové palivo

Rozklad vody (produkce H_2 paliva)

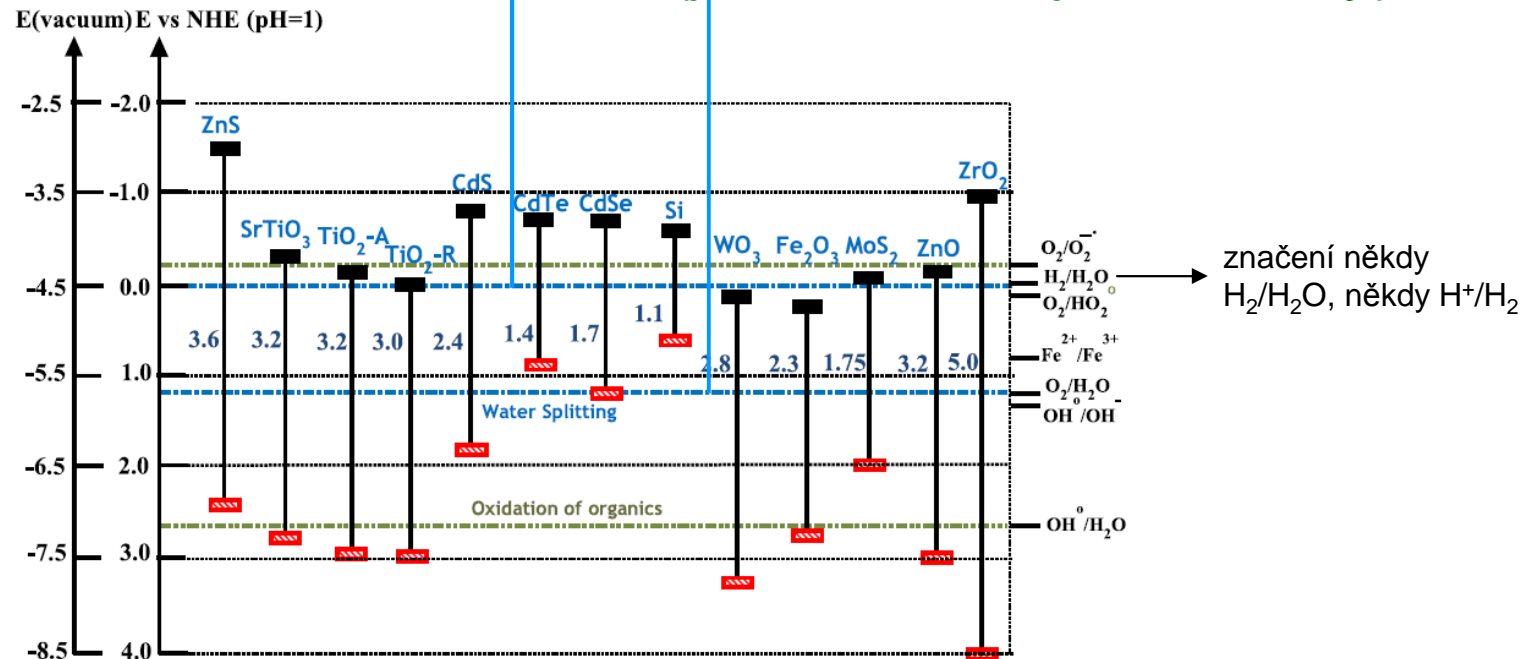
3) získáme tak zdarma (nespotřebávající se catalyst + voda + Slunce) vodíkové palivo



Rozklad vody (produkce H₂ paliva)



Energetické hladiny na kterých reakce probíhají musí být uvnitř zakázaného pásu (jinak pro reakce není energetická motivace), obdobně jako u rozkladu nečistot (jde ovšem o jiné hladiny).



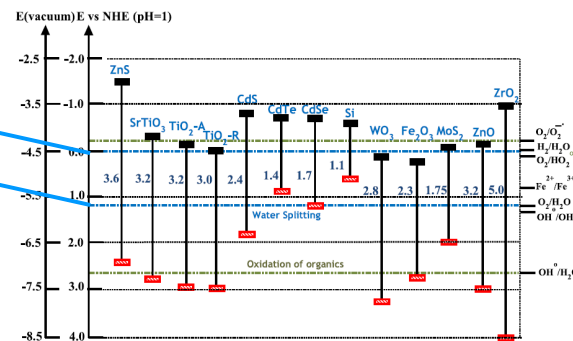
Rozklad vody (produkce H₂ paliva)

Hladiny na obrázku
jsou vzdáleny **1.23 eV**

Kontrola souladu s
energetickou bilancí:

- formovací energie H₂O z H₂ a O₂ je 2.46 eV (= 237 kJ/mol)
- té z obou výše uvedených reakcí která je endotermická ($\text{H}_2\text{O} + 2\text{h}^+ \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+$) se účastní 2 díry, každá tedy musí dodat $2.46 / 2 = \mathbf{1.23 \text{ eV}} \Rightarrow$ souhlasí s výše uvedeným

V praxi je třeba zakázaný pás alespoň o několik desetin eV
širší (dodatečná energie na překonávání reakčních bariér
 \Rightarrow reakce probíhají rychleji)



Rozklad vody (produkce H_2 paliva)

Kromě

1) vhodné šířky zakázaného pásu a

2) energetických hladin uvnitř pásu (viz výše)

existují i další podmínky:

3) elektron a díra nesmějí opět zrekobinovat dříve než zreagují s vodou a

4) H_2 a O_2 - vznikající vedle sebe - nesmějí opět zreagovat na vodu dříve než uniknou do atmosféry (kde vodík odchyťme).

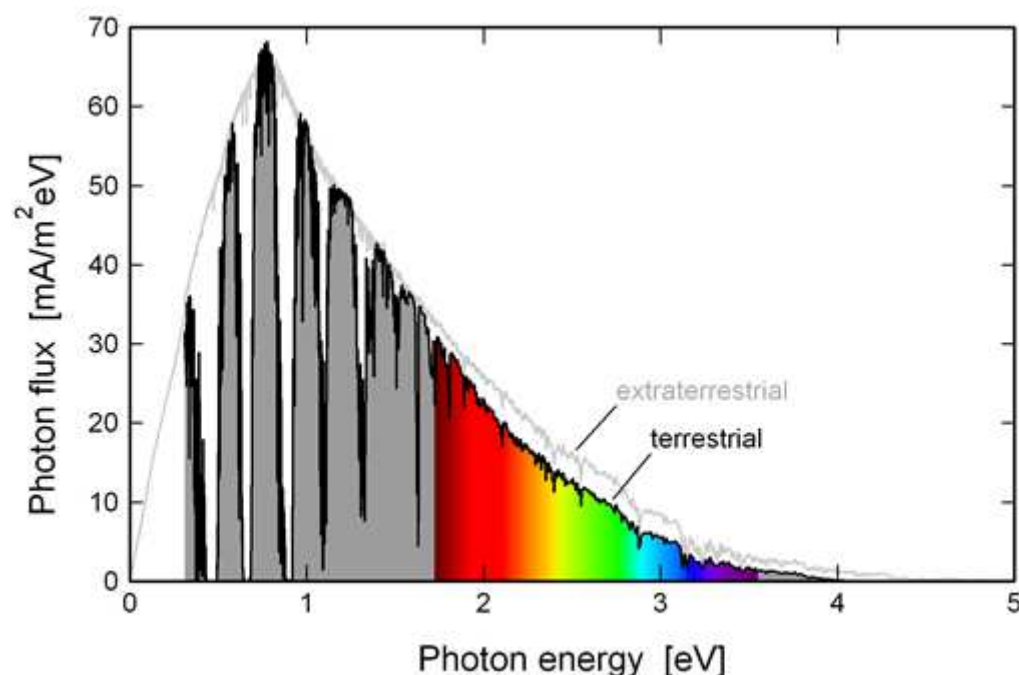
Řešení (snad alespoň částečné ...): kovové nanoklastry na povrchu polovodivého katalyzujícího materiálu. Elektrony se na ně přesunou a věnují se tam produkci H_2 , díry zůstanou na polovodiči a věnují se tam produkci O_2 .

Efektivní využití slunečního spektra

Čím širší zakázaný pás (E_g), tím je pravděpodobnější že se výše uvedené energetické hladiny trefí dovnitř pásu

Čím užší E_g , tím větší část slunečního spektra se využije (\Leftrightarrow dokáže excitovat el. z valenčního pásu do vodivostního)

Uvedené trendy jdou proti sobě - proto je téma zajímavé

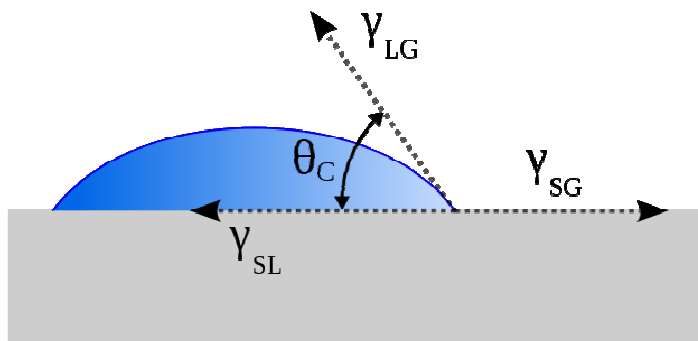


Hydrofobicita a hydrofilicita

Pro připomenutí: kontaktní úhel $\theta_C > 90^\circ \Rightarrow$ hydrophobic
 $\theta_C < 90^\circ \Rightarrow$ hydrophilic

Kontaktní úhel vodní kapky je dán poměrem

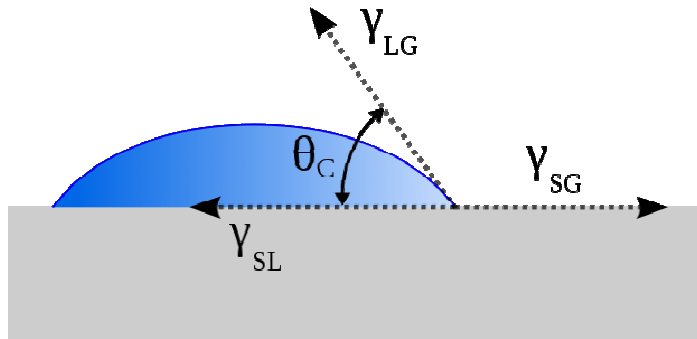
- povrchové energie materiálu (γ_{SG}),
- povrchové energie vody (γ_{LG}) a
- energie rozhraní materiál-voda (γ_{SL})



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

Hydrofobicita a hydrofilicita



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

Jak energie ovlivnit: například elektronegativitou přítomných prvků. Pro oxidy a nitridy kovů:

- kov má menší elektronegativitu \Rightarrow méně vytváří koordinačně kovalentní vazby k vodnímu O \Rightarrow povrch je hydrofobnější
- nitrid místo oxidu \Rightarrow na dusíku (menší elektronegativita, jen jeden lonepair) jsou elektrony méně lokalizovány \Rightarrow slabší vodíkové můstky k vodnímu H \Rightarrow povrch je hydrofobnější

Journal
of the American Ceramic Society

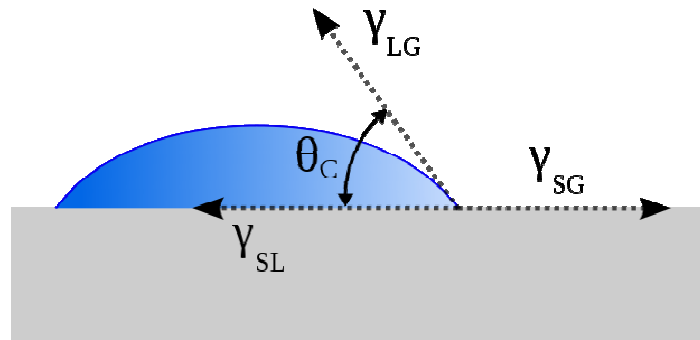


Rapid Communication

Hydrophobicity of Thin Films of Compounds of Low-Electronegativity Metals

Sergei Zenkin, Šimon Kos, Jindřich Musil

Hydrofobicita a hydrofilicita



$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C$$

(Youngova rovnice)

To vše pro ideálně rovný povrch. Drsný povrch:
zavedeme r = skutečná plocha povrchu / půdorys



Pro kontaktní úhly na rovném (θ_C) a mírně drsném (θ_C^*)
povrchu platí $\cos \theta_C^* = r \cdot \cos \theta_C$ (Wenzelova rovnice)

$r > 1 \Rightarrow$ zvyšuje $|\cos \theta_C^*| \Rightarrow$ vzdaluje θ_C od 90°

Drsnost tedy dělá - **hydrofobní povrch ještě hydrofobnější**
- **hydrofilní povrch ještě hydrofilnější**

Fotoindukovaná hydrofilicita

1) dopadající foton (opět $h\nu > E_g$) vytvoří pár elektron+díra
catalyst (např. TiO_2) + $h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$

2a) elektron redukuje Ti^{4+} na Ti^{3+}

$\text{Ti}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} \Rightarrow$ atomů O v jeho okolí je teď přebytek

2b) díry vytvoří z nadbytečných kyslíkových iontů volný O_2

$4h + 2\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O}_2 \Rightarrow$ zůstanou kyslíkové vakance

3) na uvolněná místa (viz vakance) se navážou skupiny OH

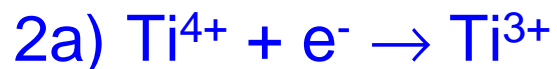


změna sítě vodíkových a koordinačně kovalentních vazeb
(nevedou od vodního O a H k povrchovému Ti a O,
ale od vodního O k povrchovému H)

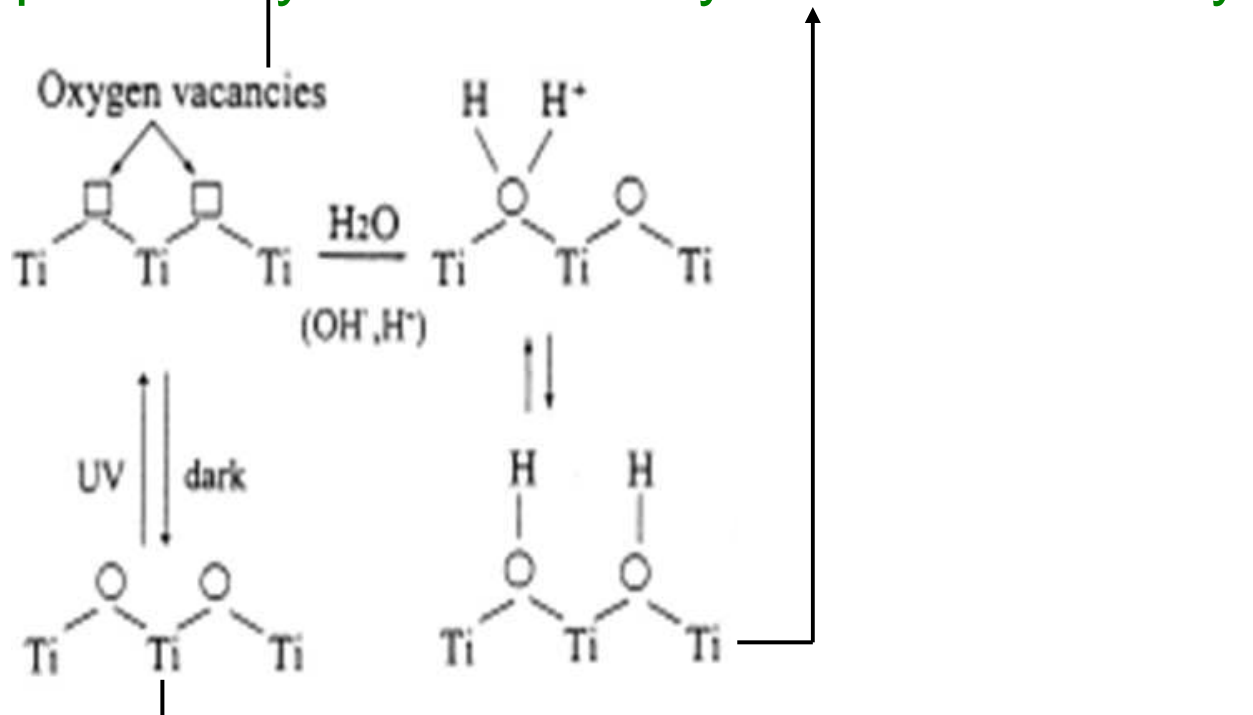


změna povrchové energie vystupující ve vzorci pro
kontaktní úhel \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity

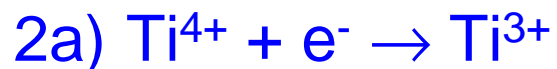
Fotoindukovaná hydrofilicita



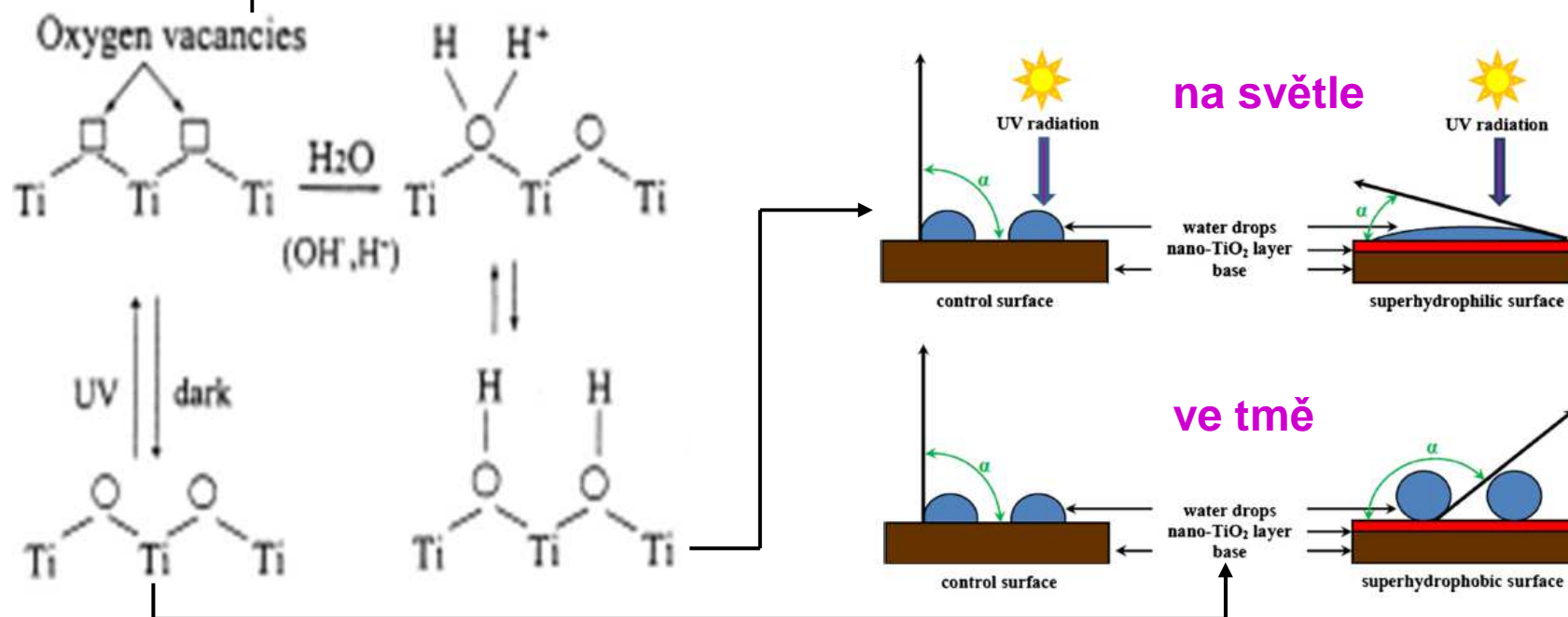
3) na uvolněná místa se navážou skupiny OH \Rightarrow změnění se sítě povrchových vazeb \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity



Fotoindukovaná hydrofilicita



3) na uvolněná místa se navážou skupiny OH \Rightarrow změni se síť povrchových vazeb \Rightarrow hydrofilicita místo hydrofobicity



[obr. z J. Bogdan et al., *Nanoscale Res. Lett.* 10, 57 (2015)]

Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Princip činnosti obecně

- 1) dopadající foton (s energií vyšší než zakázaný pás, E_g) vytvoří pár elektron+díra: $\text{Si} + h\nu > E_g \rightarrow h^+ + e^-$
- 2) elektrony a díry putují slunečním článkem (náhodná difuze), ve slunečním článku je membrána umožňující průchod elektronů jen jedním a děr jen druhým směrem



na opačných koncích slunečního článku se hromadí opačné náboje a vzniká elektrické napětí

- 3) rovnováha je obnovena spojením konců slunečního článku přes zátěž odebírající užitečný elektrický výkon, nosiče náboje se přes ni vrací na původní místo

Princip činnosti konkrétněji: "membránou" je PN přechod

Fotovoltaický efekt (sluneční články)

PN přechod (připomenutí)

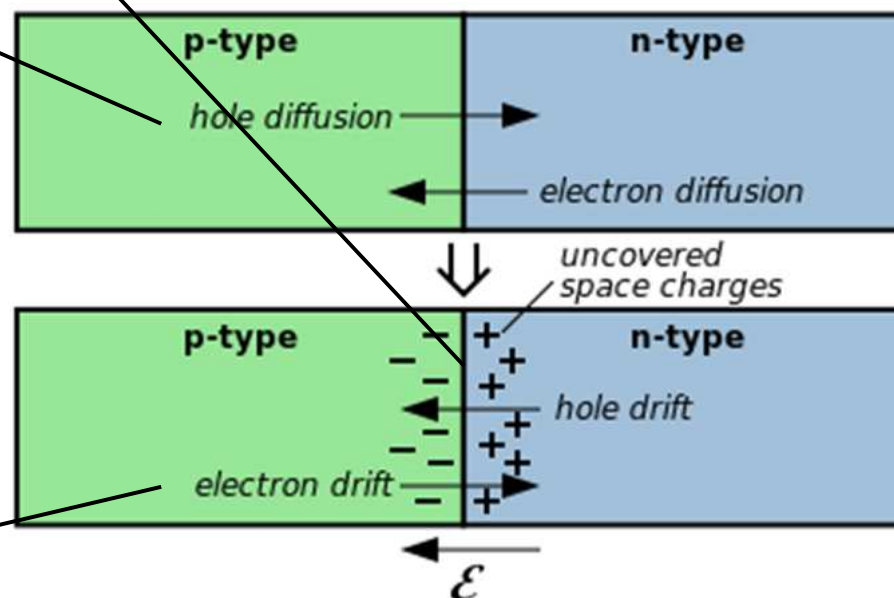
na rozhraní p- a n-dopovaného polovodiče dojde v důsledku difuze majoritních nosičů náboje k jejich rekombinaci



zůstanou tam jen nepohyblivé ionty (stejného znaménka jaké mají majoritní nosiče náboje v sousedním polovodiči)



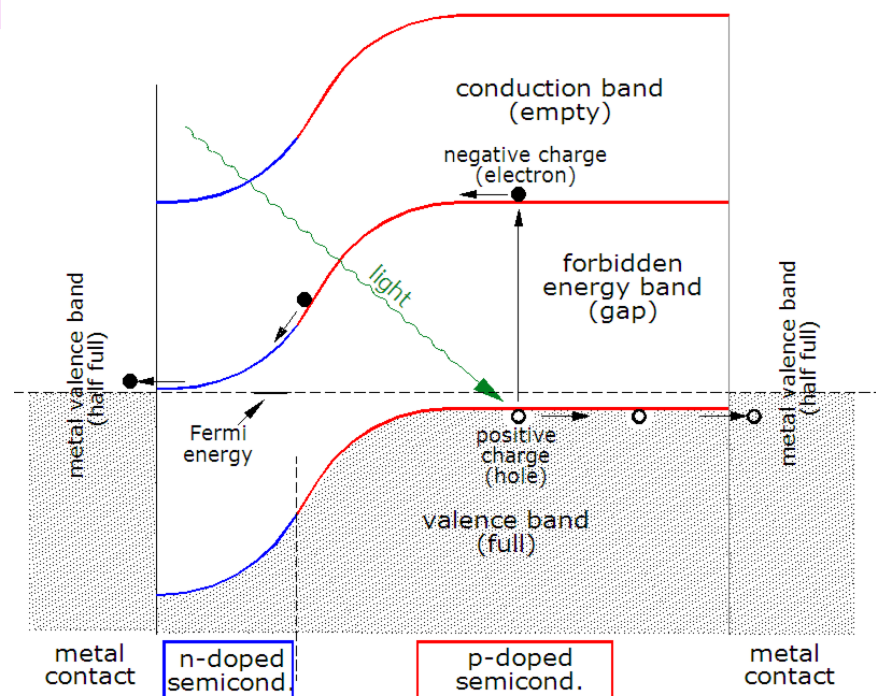
majoritní nosiče náboje ze sousedního polovodiče jsou těmito ionty odpuzovány, PN přechod je pro ně tedy neprůchodný
(pro minoritní nosiče náboje je PN přechod průchodný)



Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Totéž v grafické podobě. Elektrony a díry musí (i) dodifundovat k oblasti zbavené volných nosičů náboje kolem PN přechodu a (ii) překonat PN přechod, což je pro minoritní nosiče náboje energeticky výhodné - zde už nejsou odkázány na difuzi

Viz též poznámku o **důležitosti minoritních nosičů náboje** v kapitole 7: funkčnost slunečního článku je dána jejich koncentrací (zajištěno ozářením) a difuzní délkou

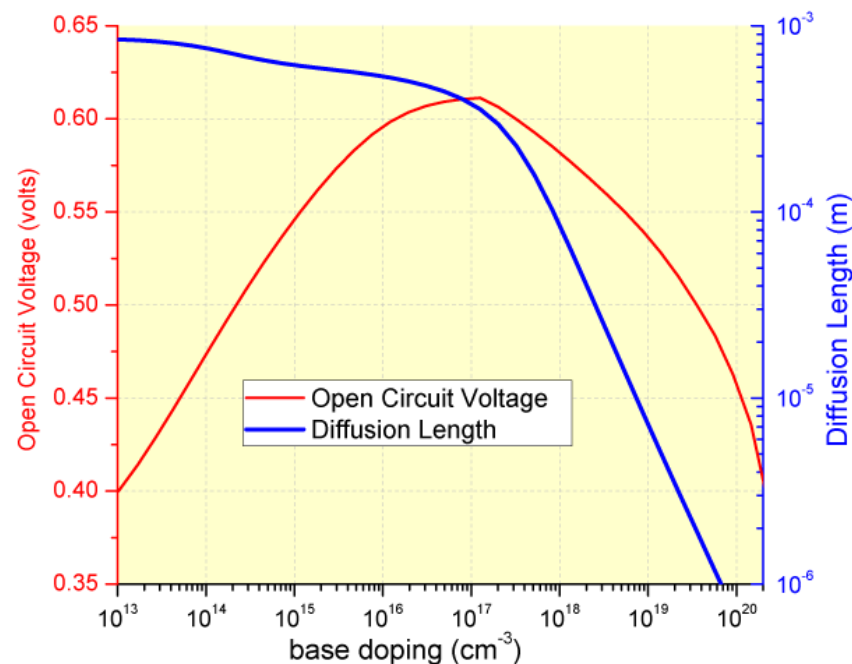


Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Totéž v grafické podobě. Elektrony a díry musí (i) dodifundovat k oblasti zbavené volných nosičů náboje kolem PN přechodu a (ii) překonat PN přechod, což je pro minoritní nosiče náboje energeticky výhodné - zde už nejsou odkázány na difuzi

Viz též poznámku o **důležitosti minoritních nosičů náboje** v kapitole 7: funkčnost slunečního článku je dána jejich koncentrací (zajištěno ozářením) a difuzní délkou

Vyšší úroveň dopování sice prospívá rozdílu mezi p- a n-dopovaným Si (zdroj napětí), ale škodí difuzní délce



[obr. z www.pveducation.org]

Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Shockley-Queisser limit

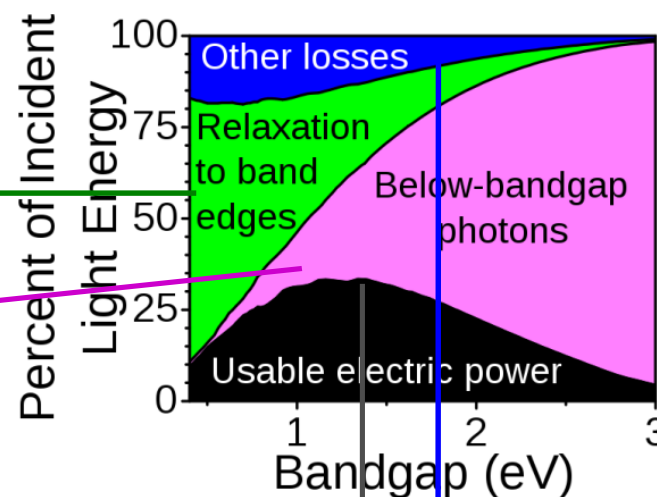
V reálném slunečním spektru ovšem nejsou jen fotony s ideální energií odpovídající šířce zakázaného pásu E_g

Některé fotony mají zbytečně vysokou energii - z té se využije jen část odpovídající E_g

Některé fotony mají energii nižší než E_g - ty se nevyužijí vůbec

Další ztráty jsou způsobeny mj. rekombinací (vznikem fotonů při rekombinaci - nevyhnutelné už proto že sluneční článek nenulové teploty musí vyzařovat)

Výsledkem je **Shockley-Queisser limit** pro účinnost článku s jedním PN přechodem: 33.7% (pro optimální $E_g = 1.34$ eV)

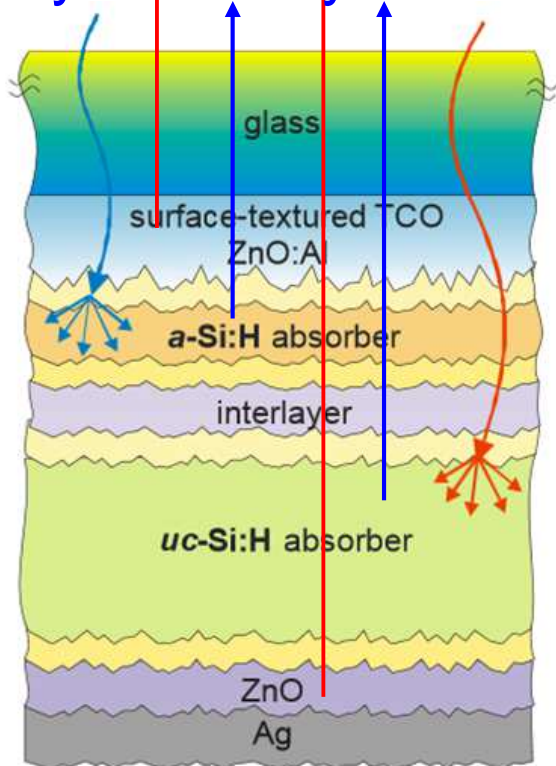


Fotovoltaický efekt (sluneční články)

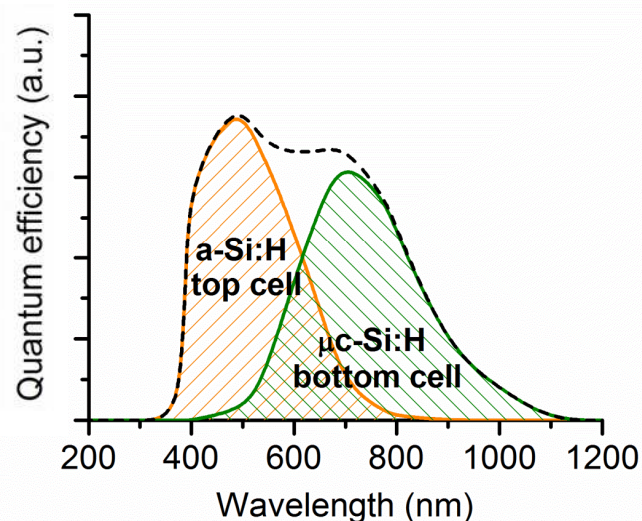
konstrukce

Transparent conductive oxides - viz výše - jako elektrody
(přinejmenším ta horní)

Zvyšování využití světla pomocí multivrstev více polovodičů

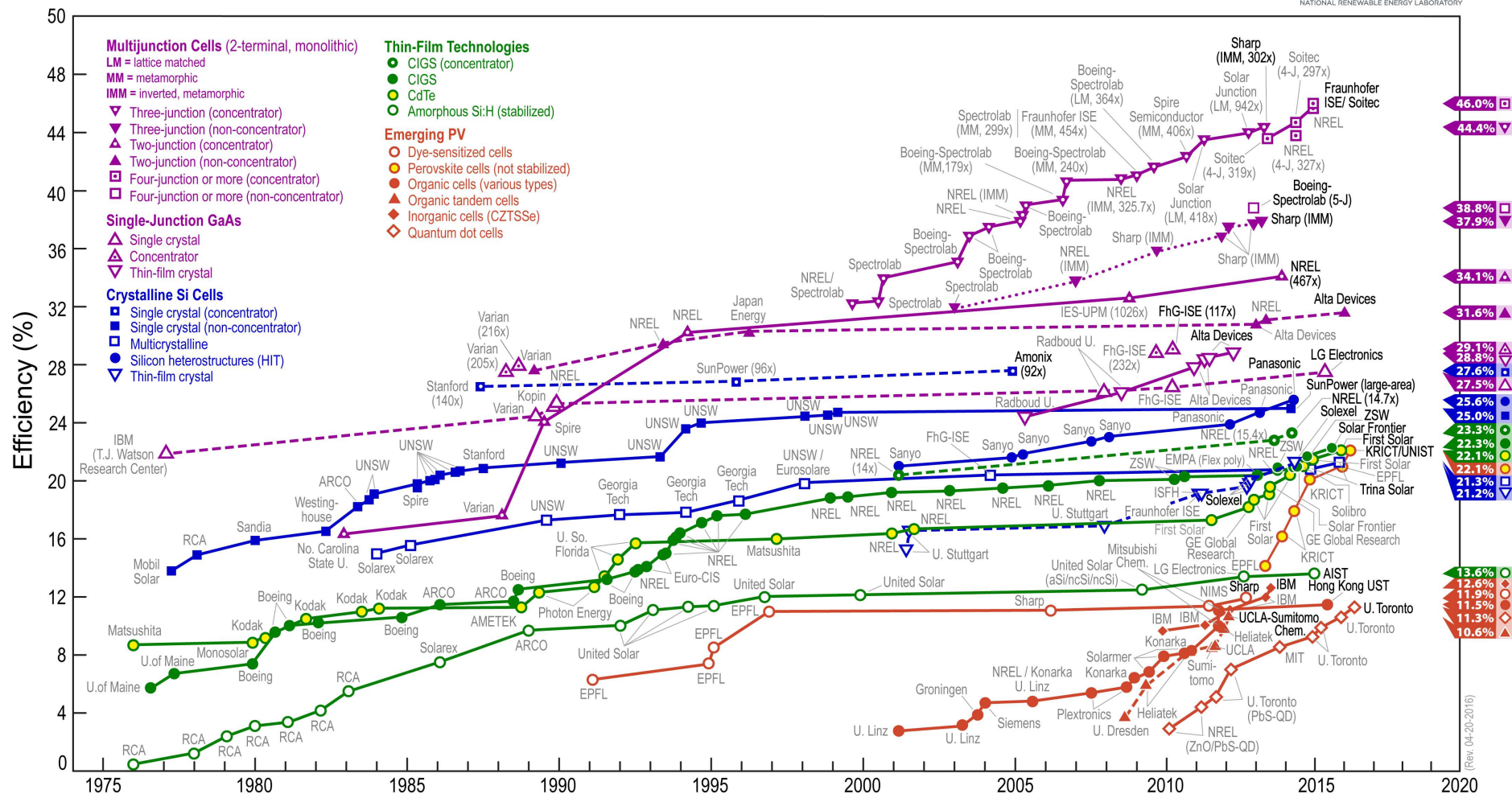


(Shockley-Queisser limit je 33.7% pro jeden PN přechod, 42% pro dva PN přechody, 49% pro tři PN přechody, ...)



Fotovoltaický efekt (sluneční články)

Best Research-Cell Efficiencies

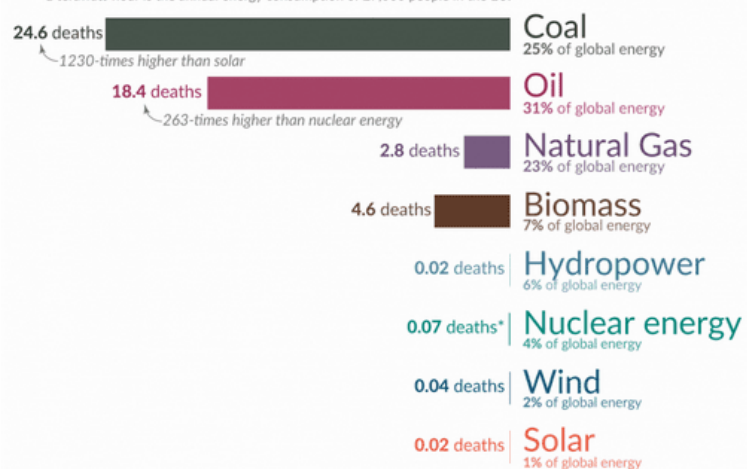


Když už je řeč o zdrojích energie

Death rate from accidents and air pollution

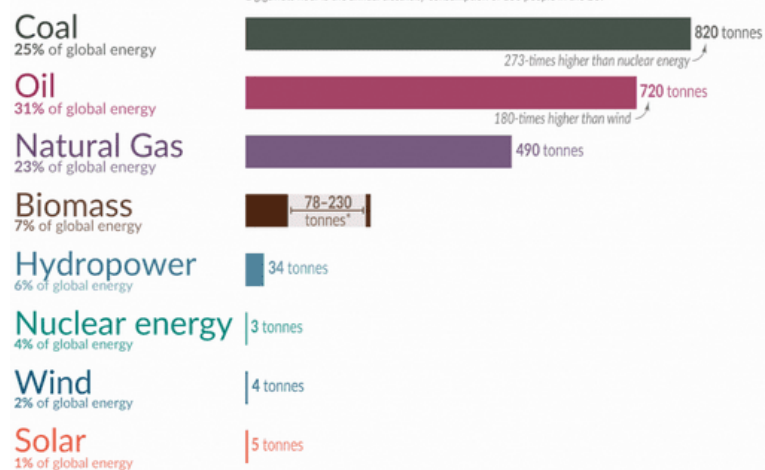
Measured as deaths per terawatt-hour of energy production.

1 terawatt-hour is the annual energy consumption of 27,000 people in the EU.

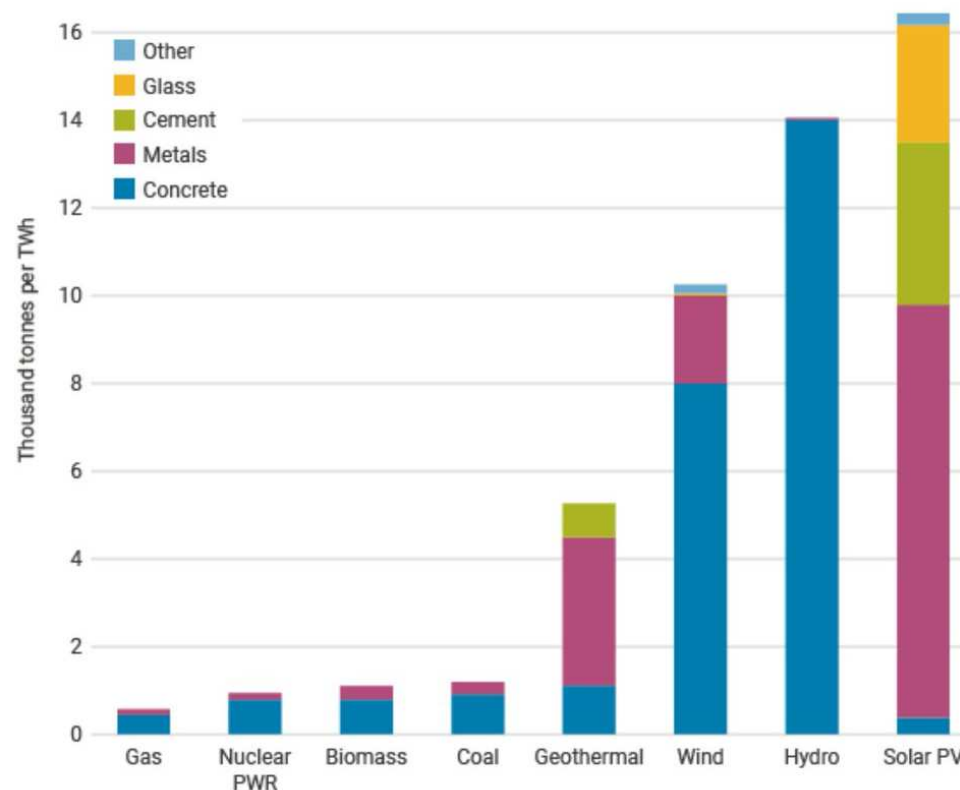


Greenhouse gas emissions

Measured in emissions of CO₂-equivalents per gigawatt-hour of electricity over the lifecycle of the power plant.
1 gigawatt-hour is the annual electricity consumption of 160 people in the EU.



[reference viz ourworldindata.org]



[US Department of Energy]

12) Další funkční vlastnosti

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Obsah relativně heterogenní kapitoly

- i) Termochromický a elektrochromický jev
- ii) Termoelektrické jevy
- iii) Galvanické články
- iv) Uhlíkové struktury, zejména nanotrubky
- v) Tepelná difuzivita a efuzivita
- vi) Barvy materiálů

Termochromický jev

Mnoho materiálů mění při změně teploty atomární strukturu

U některých to optické vl.
neovlivní (např. vysoké
 E_g v obou případech)

U některých to optické vl.
kvalitativně ovlivní
(jsou termochromické)

Jde buď "jen" o změnu
mezi dvěma
neprůhlednými barvami,

... nebo o kvalitativní změnu
mezi průhledností a
neprůhledností (pro nějaké λ)

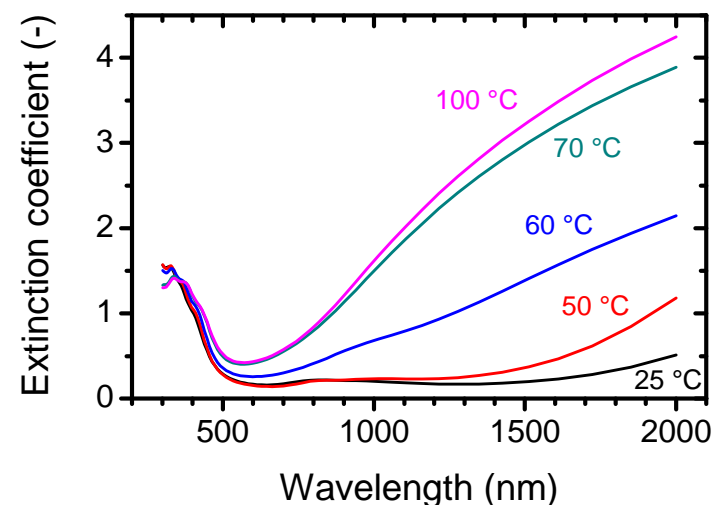
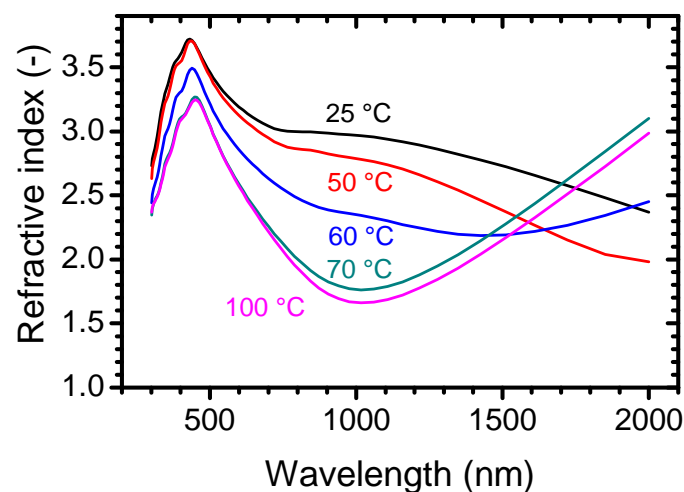
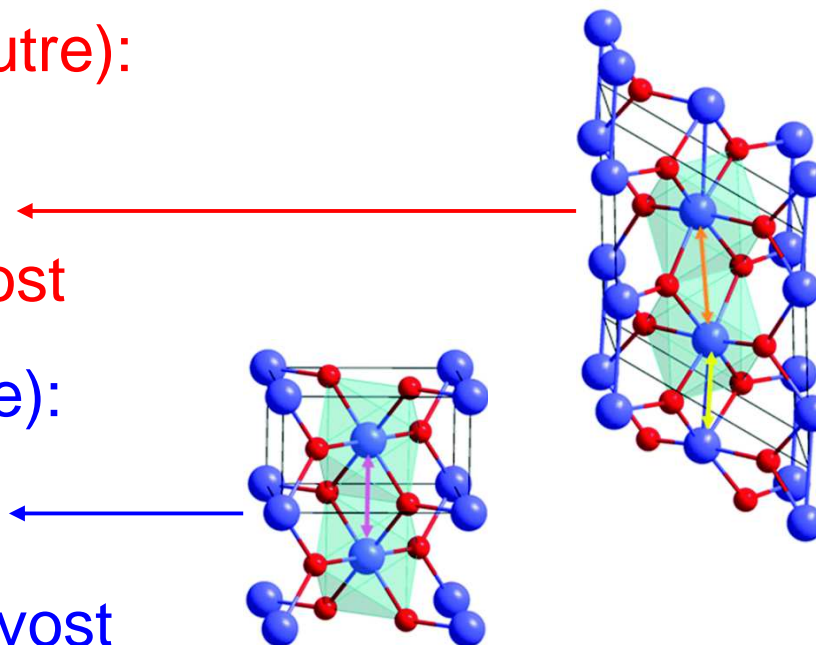
Změna může nastat na
nezajímavé teplotě

... nebo na teplotě která
dělá efekt využitelným
(např. požadovaná
teplota v místnosti)

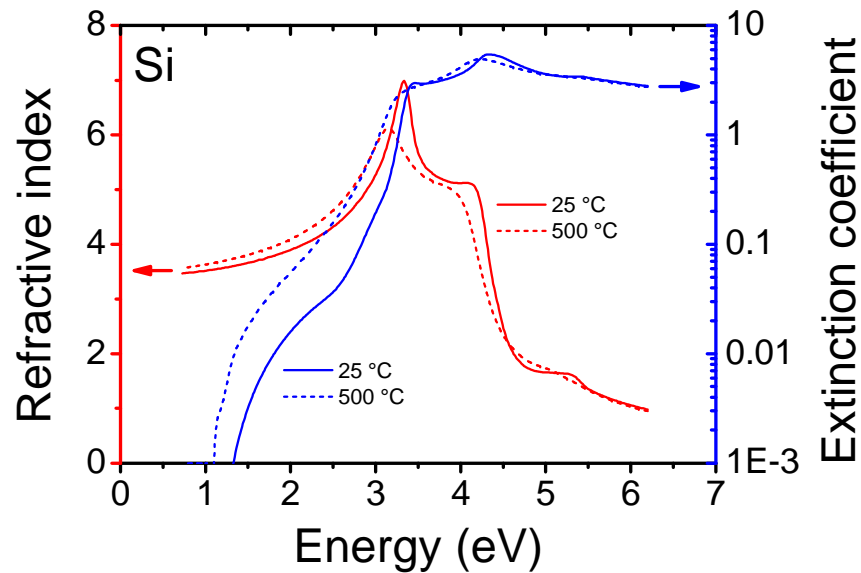
Termochromický jev - VO_2

Nízká teplota (monoclinic structre):
zakázaný pás
průhledný
nízká elektrická a tepelná vodivost

Zvýšená teplota (rutile structre):
uzavření zakázaného pásu
klesá průhlednost v IR
vysoká elektrická a tepelná vodivost

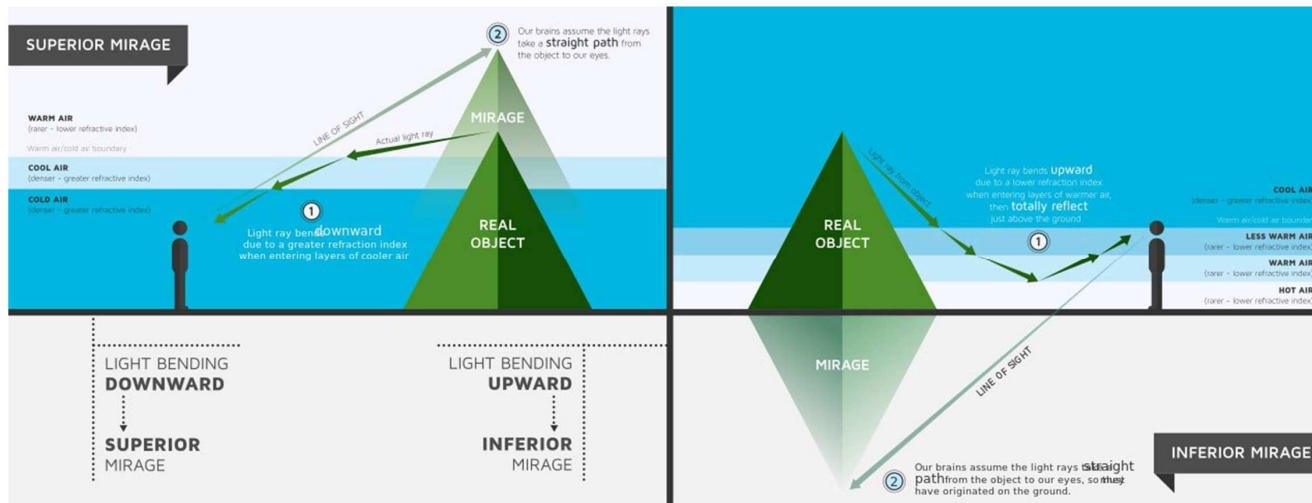


Fata morgana



Paralelně k "pravému" termochromickému jevu (změnám struktury) závisí optické vlastnosti na T kvůli změnám hustoty (i pro stejnou strukturu).

První příklad: Si



Druhý příklad:
vzduch
(teplejší je řidší,
proto nižší n)
⇒ fata morgana

Elektrochromický jev

Změna optických vlastností (\Leftrightarrow el. struktury) v důsledku

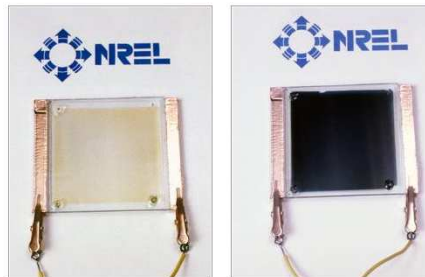
- přidání elektronu (cathodic coloration)

 - oxidy W (WO_3 ; nejpoužívanější), Mo, Ta, Nb, V, ...

- odebrání elektronu (anodic coloration)

 - oxidy Cr, Mn, Fe, Co, Ni, opět V, ...

Kvůli zachování neutrality musí být el. následován iontem (H^+ , Li^+) který do té chvíle vyčkává na protější elektrodě (již při výrobě zařízení - např. elektrochromických oken - je třeba zajistit aby byl k dispozici). **Nejde tedy jen o změnu souřadnic atomů (jako u termochromického efektu), ale o změnu množiny přítomných atomů jako takové.**



doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

Elektrochromický jev

Změna optických vlastností (\Leftrightarrow el. struktury) v důsledku

- přidání elektronu (cathodic coloration)

oxidy W (WO_3 ; nejpoužívanější), Mo, Ta, Nb, V, ...

- odebrání elektronu (anodic coloration)

oxidy Cr, Mn, Fe, Co, Ni, opět V, ...

Kvůli zachování neutrality musí být el. následován iontem (H^+ , Li^+) který do té chvíle vyčkává na protější elektrodě.

Přesných mechanismů bylo navrženo více. Co mají známé termochromické oxidy společné je koordinační číslo kovových atomů = 6 (MO_6 osmistěny jako stavební jednotky).

Funguje i u amorfních materiálů.

Na rozdíl od termochr. efektu vyžaduje externí napětí. Energii ovšem stačí dodat jednorázově, změna barvy pak trvá.

Termoelektrický jev

Seebeckův koeficient S

Různé konce materiálu jsou na různých teplotách



Difuze teplejších nosičů náboje je rychlejší, ve stacionárním stavu se proto nosiče náboje hromadí na studeném konci a vzniká elektrické napětí

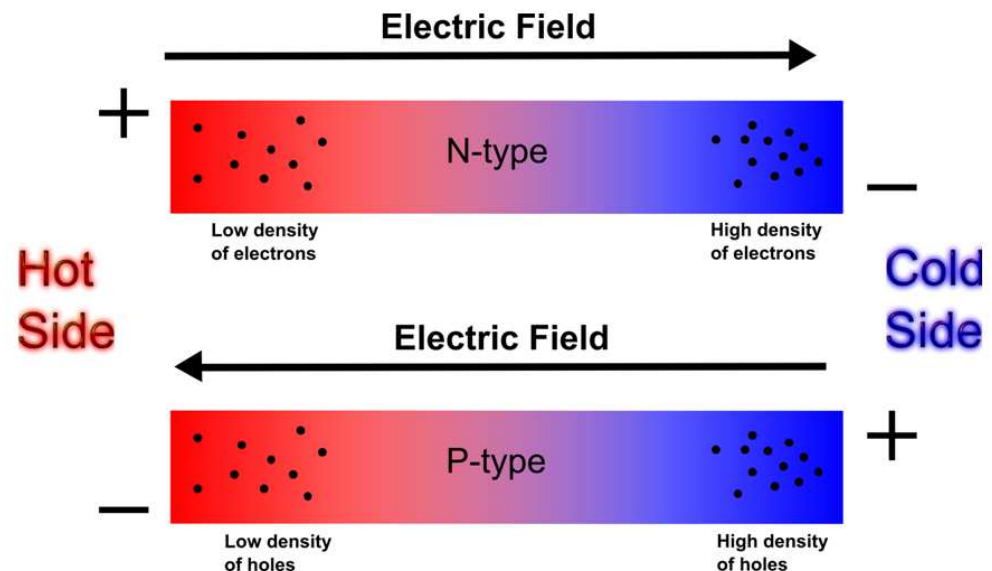
$$U = -S\Delta T$$

Nosiče náboje jsou kladné

$$\Leftrightarrow S > 0$$

Nosiče náboje jsou záporné

$$\Leftrightarrow S < 0$$



Termoelektrický jev

Seebeckův jev (praktičtější upořádání)

Nyní máme na různých teplotách opačné konce **dvou** materiálů s různými Seebeckovými koeficienty.



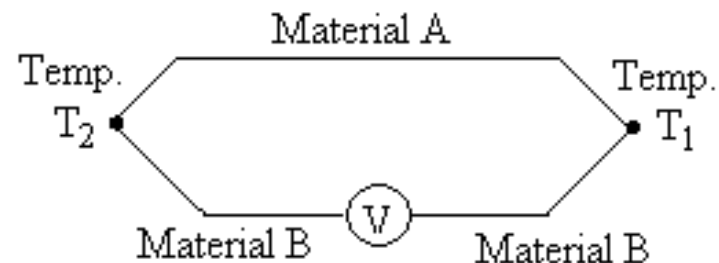
Díky tomu můžeme **kdekoliv** kde vzniklou smyčku přerušíme (nikoliv jen mezi nejteplejším a nejstudenějším místem jako na minulém slidu) odebírat elektrické napětí

$$U = \Delta S \Delta T,$$

popř.

$$U = \int \Delta S(T) dT$$

pokud S závisí na teplotě



Termoelektrický jev

Seebeckův jev (praktičtější upořádání)

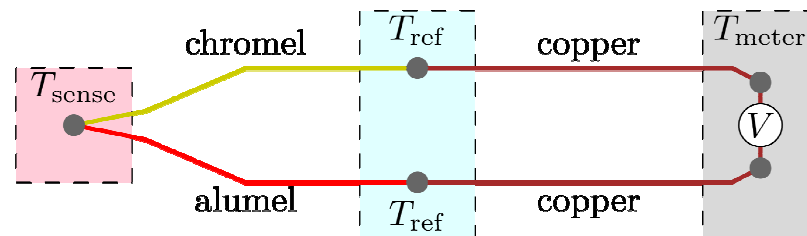
Nyní máme na různých teplotách opačné konce **dvou** materiálů s různými Seebeckovými koeficienty.



Díky tomu můžeme **kdekoliv** kde vzniklou smyčku přerušíme (nikoliv jen mezi nejteplejším a nejstudenějším místem jako na minulém slidu) odebírat elektrické napětí

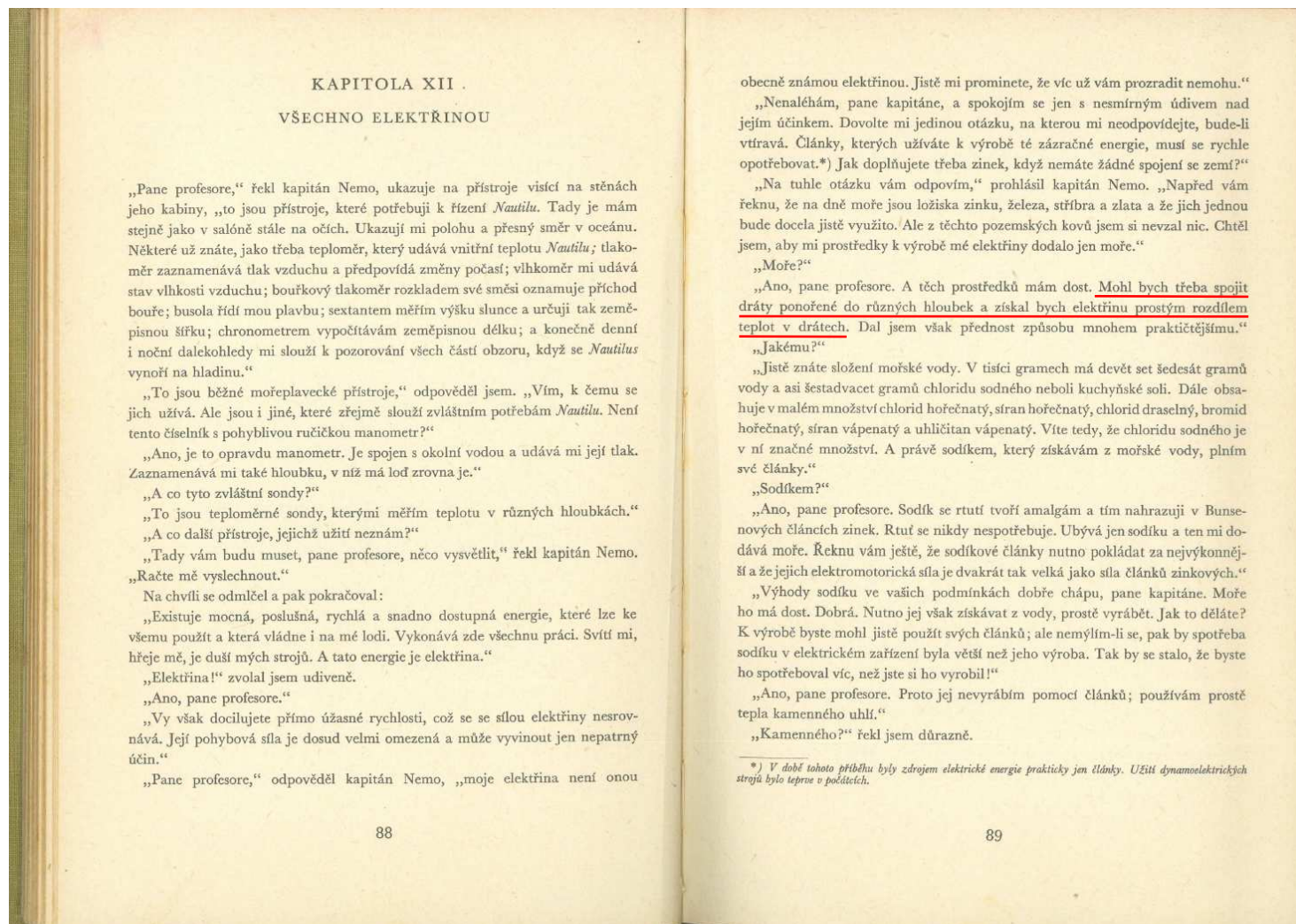
$$U = \Delta S \Delta T$$

Nejde jen o zdroj energie, ale také o možnost měřit rozdíl teplot ze kterého napětí vzešlo - viz termočláanky v jakékoliv laboratoři KFY



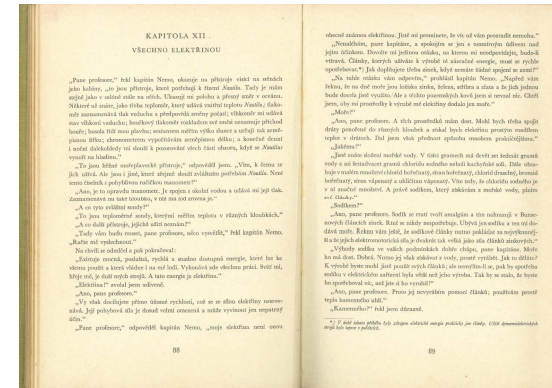
Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem



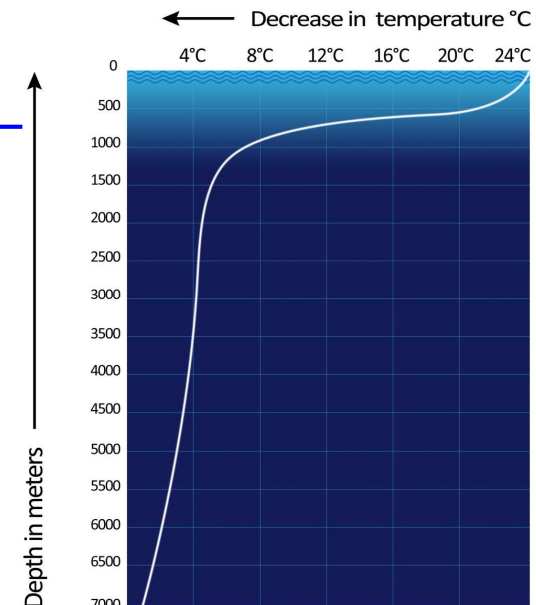
Jules Verne Dvacet tisíc mil pod mořem

Jako malý chlapec ←
jsem knize (1. vydání 1870)
nerozuměl. Nyní již vím,
že šlo o termoelektrický
jev (Seebeck, 1821).



Kvalitativně to (zejména v tropickém
moři - větší ΔT) může fungovat. ←

Podrobnější ověřování (zrychlení v dělovém náboji
při cestě na Měsíc, krasové útvary v žule [a současný výskyt tvorů všech
kontinentů, mj. od tuleňe po dikobraza] na Tajuplném ostrově, popisy výroby
a vlastností oceli a litiny v Ocelovém městě nebo před cestou na Měsíc, ...)
u Verna neradím.



Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem

Když jsme u toho: jak že to tedy kapitán Nemo získával elektřinu, když termoelektrický jev zavrhl?

„Ano, pane profesore. A těch prostředků mám dost. Mohl bych třeba spojit dráty ponořené do různých hloubek a získal bych elektřinu prostým rozdílem teplot v drátech. Dal jsem však přednost způsobu mnohem praktičtějšímu.“
„Jakému?“

...

„Ano, pane profesore. Sodík se rtutí tvoří amalgám a tím nahrazuji v Bunsenových článcích zinek. Rtuť se nikdy nespotřebuje. Ubývá jen sodíku a ten mi dodává moře. Řeknu vám ještě, že sodíkové články nutno pokládat za nejvýkonnější a že jejich elektromotorická síla je dvakrát tak velká jako síla článků zinkových.“

vida: Bunsenův článek s Na místo Zn

Galvanické články

nejprve nejjednodušší **Voltův článek** (1799, 1.1 eV)

Zn (anoda) + Cu (katoda) v H_2SO_4 (elektrolyt)

Zn snáze oxiduje ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$) \Rightarrow

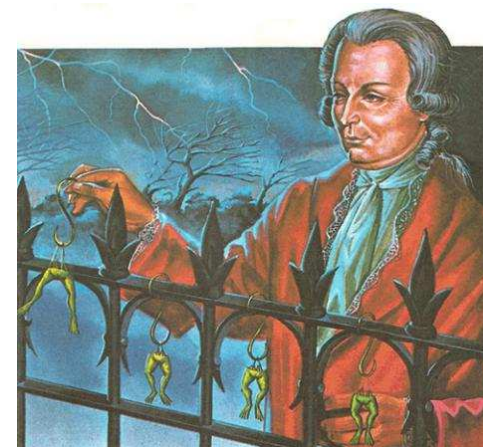
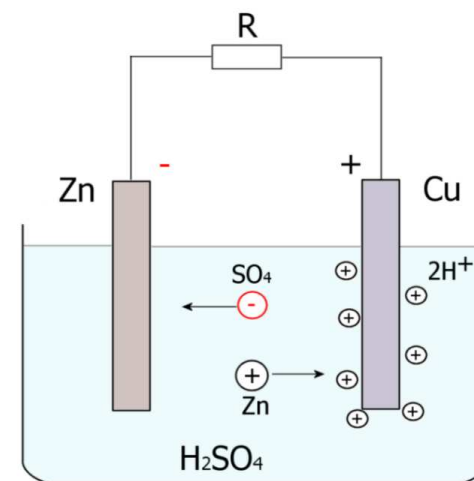
ionty Zn^{2+} se uvolňují do elektrolytu

(reakce $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$) \Rightarrow

na Zn elektrodě zůstává záporný náboj.

Cu (noble metal) se v elektrolytu rozpouští méně, na Cu elektrodě je méně záporný náboj \Rightarrow potenciálový rozdíl.

Původní verze (Galvani): mosazný háček místo Zn, železné zábradlí (v jiné verzi železný nůž) místo Cu, žabí stehýnka jako elektrolyt a voltmetr zároveň



Galvanické články

Voltův článek (1799, 1.1 eV)

Zn (anoda) + Cu (katoda) v H_2SO_4 (elektrolyt)

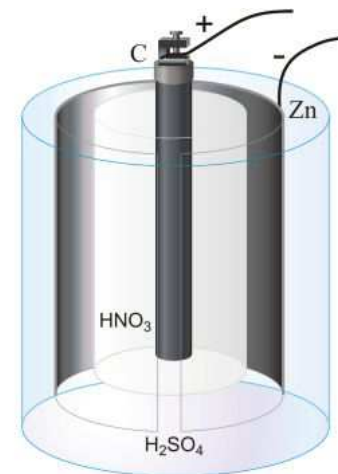


Bunsenův článek (1841, 1.9 eV)

Zn (anoda) v H_2SO_4 (elektrolyt) + C (katoda)
v HNO_3 (oxidant, nazývaný též depolarizátor),
oddělené membránou



případně H_2CrO_4 nebo $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (na ionty $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ vede obojí)
místo HNO_3 : ani ne tak kvůli mírně vyššímu napětí,
ale aby při reakci nevznikaly plyny (H_2 , NO_2)



Galvanické články

Zinkouhlíkový článek (1.5 eV, suchý - elektrolyt jako pasta)

Zn (anoda) v NH_4Cl (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)



Zinkochloridový článek (1.5 eV, "heavy duty")

Zn (anoda) v ZnCl_2 (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)

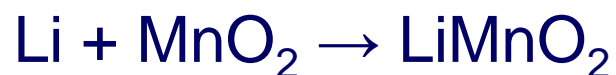


ještě sušší: H_2O je na levé straně rovnice, tj. spotřebovává se

nejčastější verze **Lithiového článku** (3.3 V)

Li (anoda) v LiClO_4 (elektrolyt) + C (katoda) v MnO_2 (oxidant)

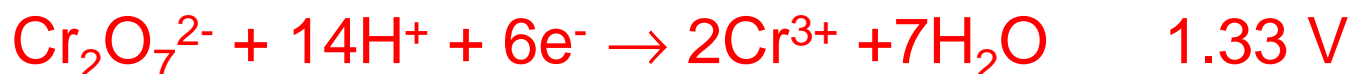
(zde se často MnO_2 nenazývá oxidant nebo depolarizer ale rovnou katoda, zatímco C/kov se nazývá current collector)



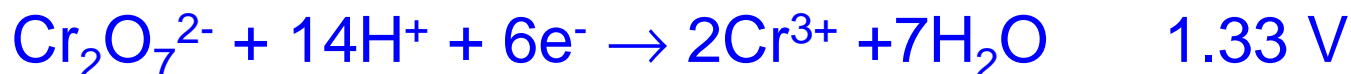
Jules Verne

Dvacet tisíc mil pod mořem

Bunsenův článek (verze s $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$):



Verneův-Nemův článek:



Skutečně dvojnásobek, v tom má Verne pravdu
(ale případný pokus - ponoření sodíku do kyseliny
sírové - chci vidět jen z bezpečné vzdálenosti)

Termoelektrický jev

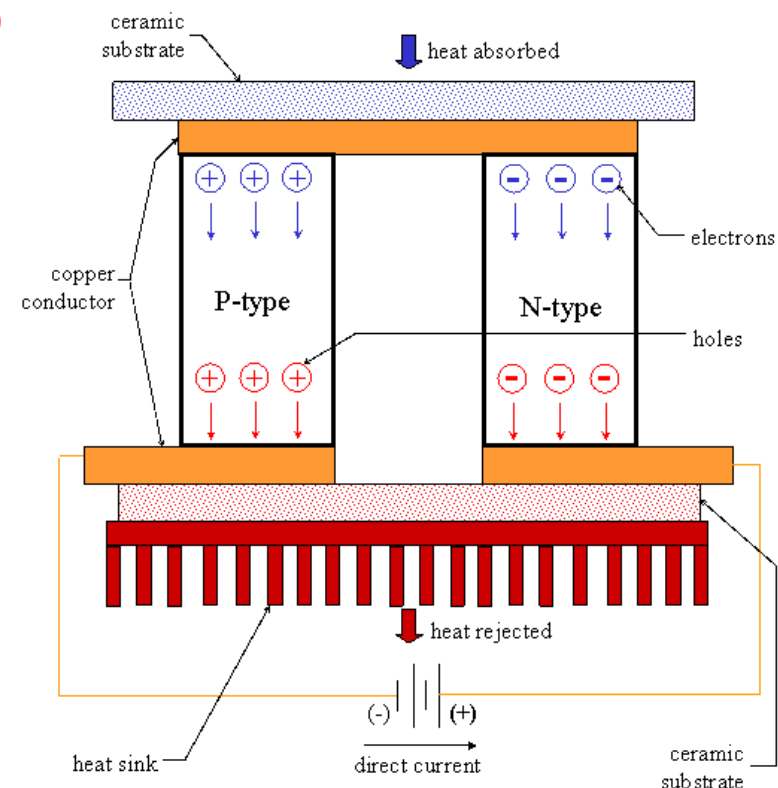
Peltierův jev

Opak Seebeckova jevu (kde je rozdíl teplot zdrojem napětí): stejný obvod jako o 3-4 slidy dříve, jen zaměníme vstupní a výstupní veličinu - **zde je napětí zdrojem rozdílu teplot**

$$dQ/dt = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I \text{ (podrobněji níže)}$$

Pro polaritu napětí na obrázku se majoritní nosiče náboje v obou materiálech pohybují směrem dolů, a odnášejí tam teplo

Užití např. při chlazení CCD čipů (mj. v detektorech Ramanova spektroskopu na KFY)



Termoelektrický jev

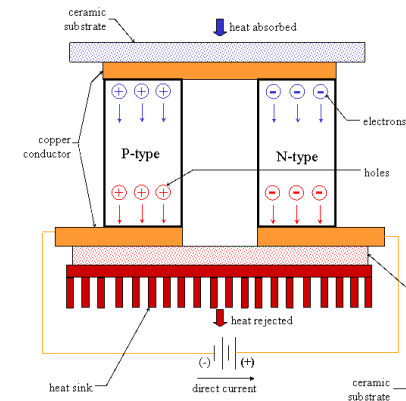
Peltierův jev z hlediska elektronové struktury

Při vstupu z kovu do 'n' polovodiče (na obr. **nahore**) musí elektrony vyskočit z Fermiho meze do vodivostního pásu nad Fermiho mez, o spotřebovanou energii **ochladí** své okolí

Při výstupu z 'n' polovodiče (na obr. **dole**) elektrony spadnou zpět na Fermiho mez, přebytečnou energii **ohřejí** své okolí

Při vstupu z kovu do 'p' polovodiče (na obr. **dole**) elektrony z Fermiho meze anihilují s dírami které jsou ve valenčním pásu pod Fermiho mezí, přebytečnou energii **ohřejí** své okolí

Při výstupu z 'p' polovodiče (na obr. **nahore**, kde vznikají díry) musí elektrony vyskočit z valenčního pásu na Fermiho mez (a nechat tam díru), o spotřebovanou energii **ochladí** své okolí



Termoelektrický jev

Thomsonův jev

Pohlcování nebo uvolňování tepla vodičem kterým prochází elektrický proud, pokud je podél vodiče teplotní gradient

Nejde o výkon $I \cdot U = I \cdot R^2$, ale o teplo "navíc" (i při $R = 0$)

Matematik: jde o "opravu 2. řádu" plynoucí z (možné) závislosti Seebeckova (\Leftrightarrow Peltierova) koeficientu na teplotě

Fyzik: jde o kontinuální verzi Peltierova jevu popsaného výše: pokud se podél vodiče mění Seebeckův (\Leftrightarrow Peltierův) koef. (protože závisí na T a podél vodiče je teplotní gradient), je každý bod "spojem dvou různých materiálů" kde podle směru I dochází k pohlcování nebo uvolňování tepla (Peltierově jevu)

$dQ/dt = K \cdot I \cdot \nabla T \cdot dx$ (podrobněji níže)

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

- napětí V_C vytváří bariéru pro difuzi nosičů náboje (konc. n_A , n_B), aby jejich tok (bez vnějšího napětí) byl nulový:

$$n_A \cdot e^{-eV_C/k_B T} = n_B, \text{ tedy } V_C = (k_B T/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev:

- teplo uvolňující se nebo pohlcující se na rozhraní je rovné součinu proudu a urychlujícího / zpomalujícího napětí:
 $dQ/dt = V_C \cdot I$ (zákon zachování energie)
- znaménko podle konvence; lze nalézt i s mínusem (totéž platí i pro Thomsonův jev, tj. kontinuální verzi Peltierova), v každém případě se mění se změnou směru proudu
- pro zápis použitý o 3 slidy výše $dQ/dt = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I$ odsud plyne $\Pi = (k_B T/e) \cdot \ln(n)$

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

$$V_C = (k_B T/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev

$$dQ/dt = \Delta\Pi \cdot I \text{ kde } \Delta\Pi = V_C$$

Seebeckův jev

- podél smyčky ze dvou materiálů naměříme rozdíl obou kontaktních napětí: $\Delta V_C = (k_B/e) \cdot \ln(n_A/n_B) \cdot \Delta T$
- pro zápis použitý o 13 slidů výše $U = \Delta S \Delta T$ odsud plyne $\Delta S = (k_B/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$
- odsud vztah k Peltierovu koeficientu $S = \Pi/T$, $\Delta S = \Delta\Pi/T$

Termoelektrický jev - vzorce (zjednodušené)

Kontaktní napětí

$$V_C = (k_B T/e) \cdot \ln(n_A/n_B)$$

Peltierův jev

$$dQ/dt = \Delta\Pi \cdot I \text{ kde } \Delta\Pi = V_C$$

Seebeckův jev

$$U = \Delta S \Delta T \text{ kde } \Delta S = (k_B/e) \cdot \ln(n_A/n_B) = \Delta\Pi/T$$

Thomsonův jev

- kontinuální verze Peltierova jevu, kde $dQ/dt = V_C \cdot I = \Delta S \cdot T \cdot I$
- proto $dQ/dt = (dS/dx) \cdot T \cdot I \cdot dx = (dS/dT) \cdot (dT/dx) \cdot T \cdot I \cdot dx = (dS/dT) \cdot \nabla T \cdot T \cdot I \cdot dx$
- pro zápis použitý o 3 slidy výše $dQ/dt = K \cdot I \cdot \nabla T \cdot dx$ odsud plyne $K = T \cdot (dS/dT)$

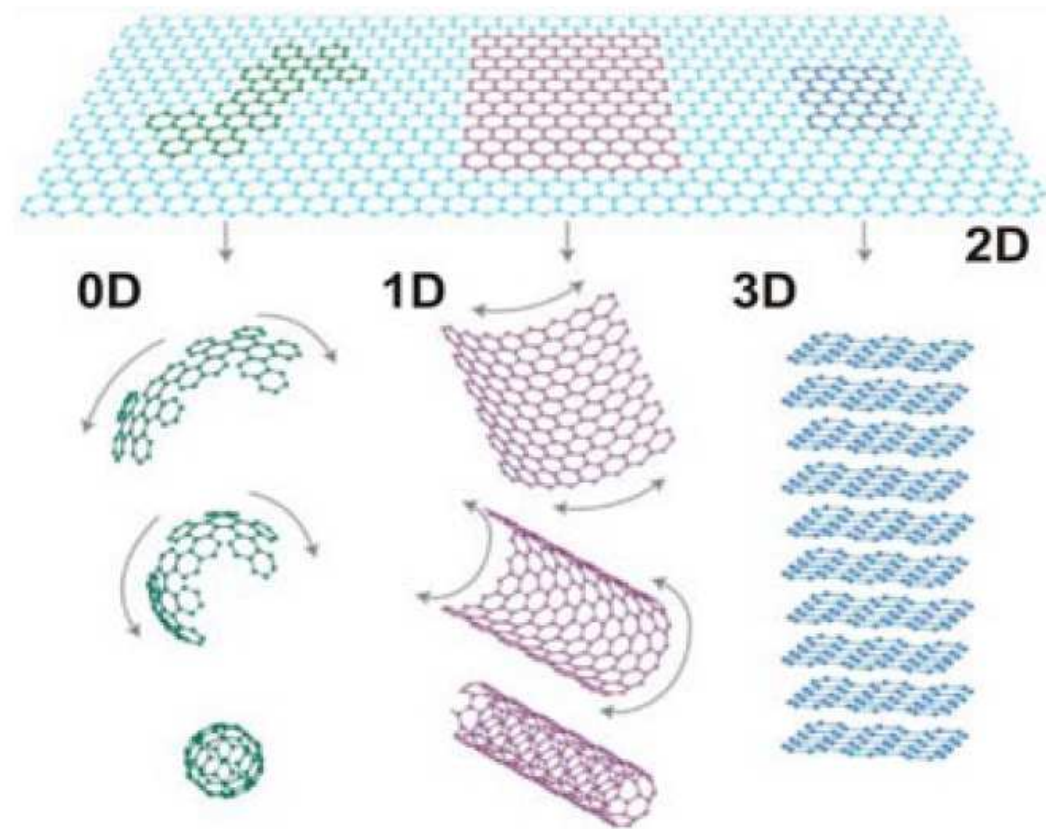
Uhlíkové (nano)struktury

3D grafit

2D grafen (z čistě geometrického hlediska - reálně nikoliv - zdroj ostatních tří; viz obrázek)

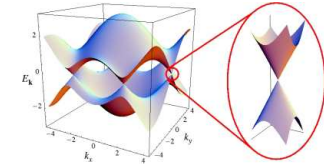
1D nanotrubky

0D fullereny



Uhlíkové (nano)struktury

3D grafit: viz kapitola 2. Kovové vlastnosti kvůli doteku val. a vodč. pásu v jediném bodě



2D grafen: populární, ale z hlediska FPL není zajímavější než grafit. Udávány extrémní vlastnosti

- vysoká elektrická a tepelná vodivost (mj. oproti grafitu): důvodem je čistota, nikoliv nová fyzika. (Připravit bez defektů jedinou monovrstvu je snažší, a je pro to i větší motivace - v grafitu v tužkách jsou příměsi úmyslně.)
- průhlednost: důvodem je nízká tloušťka (pohlcuje 2.3% na monovrstvu, ale ta monovrstva je jen jedna), nikoliv nová fyzika.

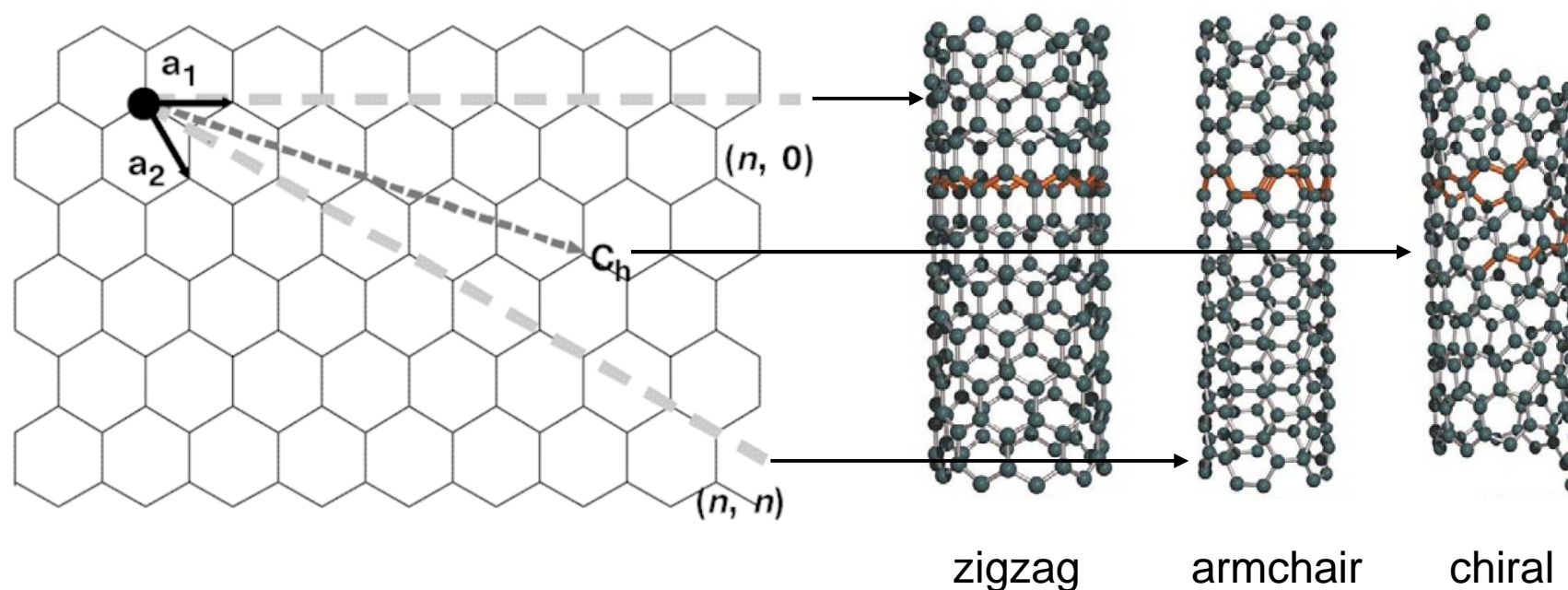
1D nanotrubky: podrobněji níže

0D fullereny: organická chemie, pokusy se supravodivostí

Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

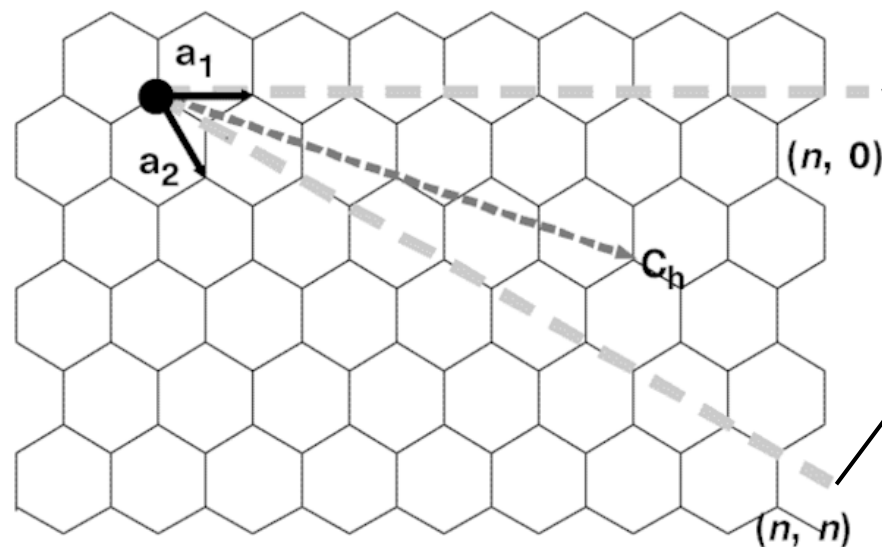
Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízíme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízeme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



chirální úhel

0° : zigzag; některé CC vazby podél směru nanotrubky

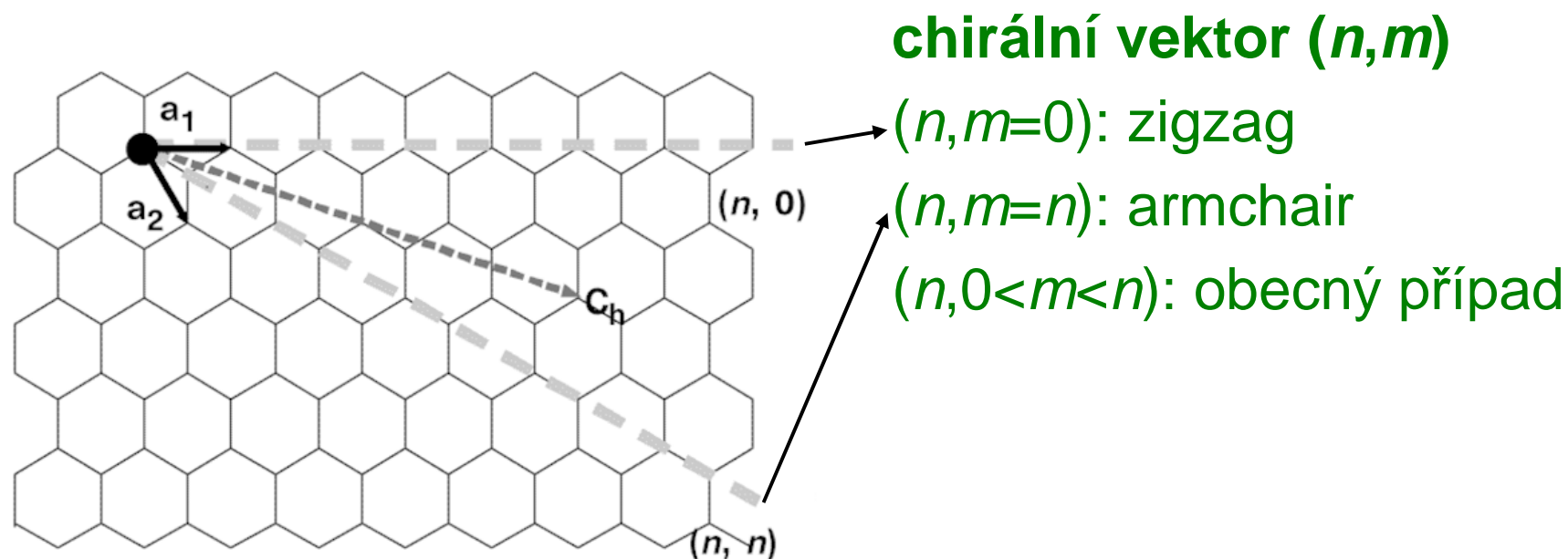
30° : armchair; některé CC vazby kolmo na směr nanotrubky (tj. podél chirálního vektoru)

mezi 0 a 30° : obecný případ

Uhlíkové nanotrubky

Zatímco pojmy jako grafit nebo grafen označují jediný materiál, kvalitativně odlišných nanotrubek je **nekonečně mnoho**.

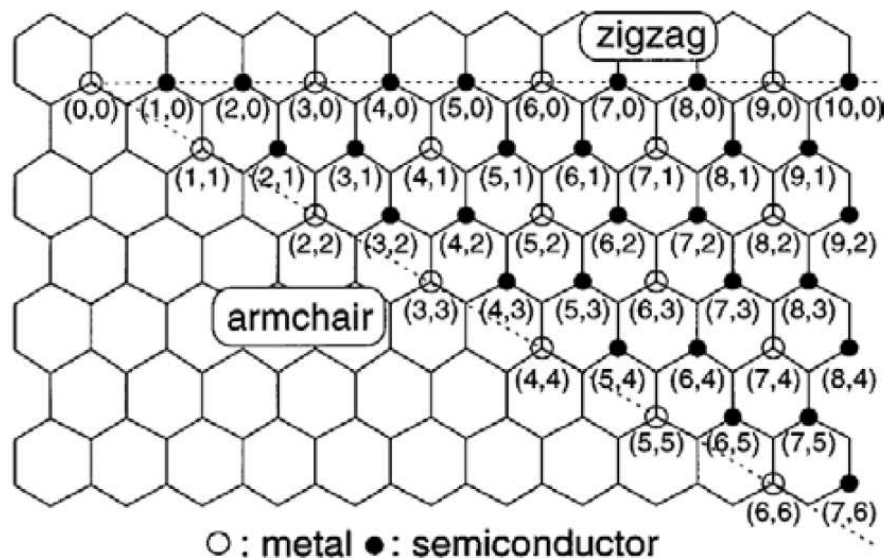
Charakterizuje je směr podél kterého grafen smotáme (a na konci kolmo řízneme), tzv. **chirální vektor** (a **chirální úhel**).



Uhlíkové nanotrubky

Připomenutí: grafit & grafen má kovové vlastnosti kvůli doteku valenčního a vodivostního pásu v jediném bodě

Není tedy překvapivé, že malou deformací elektronové struktury (smotání grafenu do nanotrubky) se může otevřít zakázaný pás, a kovový materiál se změní na polovodivý



rozhoduje chirální vektor

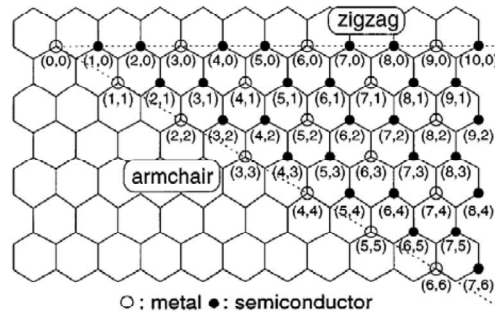
$n-m$ dělitelné 3 (mj. všechny armchair, kde $n-m = 0$)

⇒ **metal**

$n-m$ nedělitelné 3

⇒ **semiconductor**

Uhlíkové nanotrubky

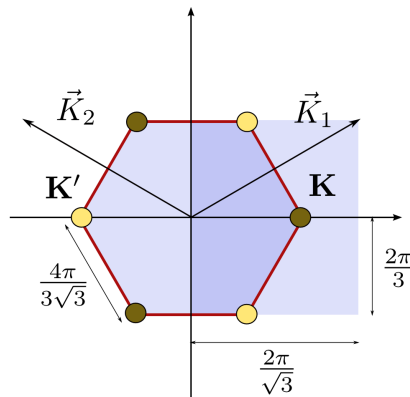


$n-m$ dělitelné 3 \Rightarrow metal

$n-m$ nedělitelné 3 \Rightarrow semiconductor

Proč právě takto?

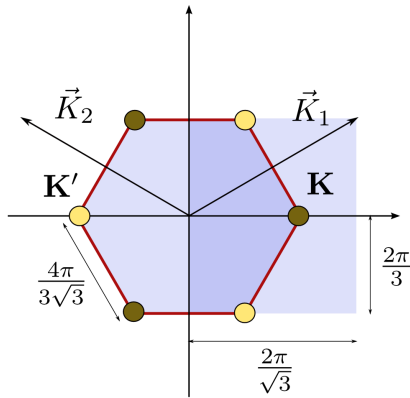
Chirální vektor $\mathbf{C} = n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2$ přidává novou symetrii, kterou musí vlnová funkce respektovat (zatímco v grafenové rovině má možnost lišit se o fázi, tj. o faktor $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{C}}$ - viz Blochova věta). Z grafenových elektronových stavů jsou proto povoleny jen ty s vlnovým vektorem \mathbf{k} splňujícím $\mathbf{k}\cdot\mathbf{C} = 2\pi N$ (N je celé číslo)



V první Brillouinově zóně grafenu se valenční a vodivostní pás dotýkají v rozích šestiúhelníka, tj. v bodech $\pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$, $\pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ a $\pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$

Uhlíkové nanotrubky

Chirální vektor $\mathbf{C} = n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2$ přidává novou symetrii, kterou musí vlnová funkce respektovat $\Rightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = 2\pi N$ (N je celé číslo)



V první Brillouinově zóně grafenu se valenční a vodivostní pás dotýkají v rozích šestiúhelníka, tj. v bodech $\pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$, $\pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ a $\pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$

Po dosazení do $\mathbf{k} \cdot \mathbf{C} = \mathbf{k} \cdot (n\mathbf{R}_1 + m\mathbf{R}_2) = 2\pi N$
(a s ohledem na $\mathbf{K}_i \cdot \mathbf{R}_j = 2\pi\delta_{ij}$):

$\mathbf{k} = \pm(\mathbf{K}_1 - \mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(2\pi n - 2\pi m)/3 = 2\pi N$

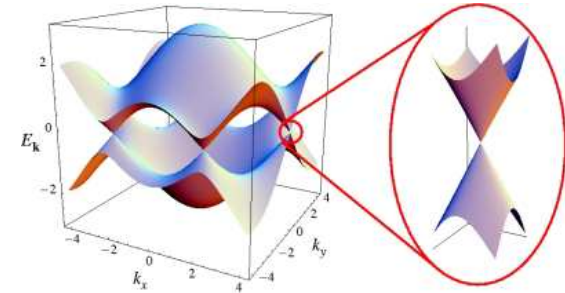
$\mathbf{k} = \pm(\mathbf{K}_1 + 2\mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(2\pi n + 4\pi m)/3 = 2\pi N$

$\mathbf{k} = \pm(2\mathbf{K}_1 + \mathbf{K}_2)/3$ je povolen pro $\pm(4\pi n + 2\pi m)/3 = 2\pi N$

Ze všech rovnic plyne stejná podmínka $(n - m) = 3N$

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Výše je zavedeno $1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E(k)/dk^2$
Ale co když je závislost $E(k)$ v okolí E_F
lineární? m^* pak vyjde nekonečná
(zatímco exp. hodnota je naopak skoro 0).



Zkusme m^* odvodit mírně jinak než o 19 slidů výše:

- m^* nebude mít roli m v pohybové rovnici, ale ve vztahu pro p
- pro jednoduchost předpokládejme že pásy se nedotýkají v bodě K ($k \neq 0$) ale v bodě Γ ($k=0$) (tj. transformace $k' = k-K$)

$$p = m^* v_g$$

$$p = \hbar k$$

$$v_g = d\omega(k)/dk = 1/\hbar \cdot dE(k)/dk$$

(nový předpoklad)

(i v minulém odvození)

(i v minulém odvození)

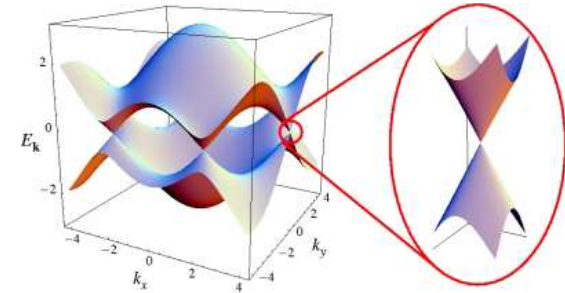
↓ (dosazením za v_g do $m^* v_g = \hbar k$)

$$1/m^* = 1/(\hbar^2 k) \cdot dE(k)/dk$$

pro volný elektron ($E = \hbar^2 \cdot k^2 / 2m$) i zde vyjde $m^* = m$

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Výše je zavedeno $1/m^* = 1/\hbar^2 \cdot d^2 E(k)/dk^2$
Ale co když je závislost $E(k)$ v okolí E_F
lineární? m^* pak vyjde nekonečná
(zatímco exp. hodnota je naopak skoro 0).



Odvozen alternativní výraz $1/m^* = 1/(\hbar^2 k) \cdot dE(k)/dk$

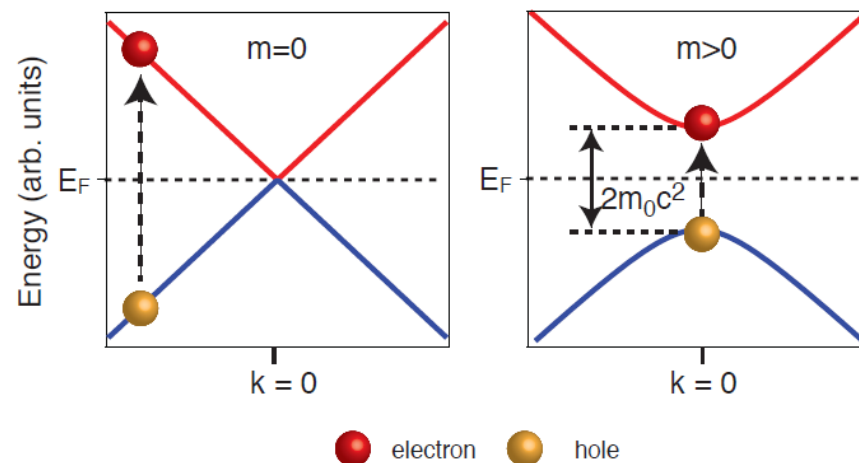
- pozitivem (soulad s exp. pro grafit / grafen) je $m^* \rightarrow 0$ pro $k \rightarrow 0$
- negativem je dělení nulou pro $k=0$

Porozumění dělení nulou, resp. nulové m^* : nehmotné částice se jak známo pohybují rychlostí světla \Rightarrow je na místě využít rovnice známé z teorie relativity. Roli "rychlosti světla" ovšem hraje skutečná rychlost pohybu "nehmotných" elektronů.

- obecně: $E^2 = (pc)^2 + (m_0 c^2)^2$
- $m_0 = 0$: $E = pc = \hbar kc = \hbar k v_g$: pozorovaná lineární závislost

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

Porozumění dělení nulou, resp. nulové m^* :



- obecně: $E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$
(elektron a díra jsou v této interpretaci částice a antičástice)
- $m_0 = 0$: $E = pc = \hbar kc = \hbar kv_g$: pozorovaná lineární závislost
(vzhledem k možnosti pseudorelativistického popisu se skutečně hovoří o relativistických elektronech a dírách, popř. o Dirac fermions)

Efektivní hmotnost v grafenové rovině

- obecně: $E^2 = (pc)^2 + (m_0c^2)^2$
(elektron a díra jsou v této interpretaci částice a antičástice)
- $m_0 = 0$: $E = pc = \hbar kc = \hbar kv_g$: pozorovaná lineární závislost
(vzhledem k možnosti pseudorelativistického popisu se skutečně hovoří o relativistických elektronech a dírách, popř. o Dirac fermions)

Výše uvedená skoro nulová efektivní hmotnost je v souladu s vysokou dosažitelnou pohyblivostí v čisté grafenové rovině

- grafen: až 200 000 cm²/V.s
- TCO: často kolem 40 cm²/V.s

(např. obrázek Steinhauser et al. v kapitole č.7):

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, λ (nebo k nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_{\text{vol}} = \rho c$

Jak s nimi souvisí (a co vůbec znamenají)

- tepelná difuzivita, α
- tepelná efuzivita, e ?

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, λ (nebo k nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_{\text{vol}} = \rho c$

Tepelná difuzivita

$$\alpha = \lambda / \rho c = \lambda / c_{\text{vol}}$$

vyjadřuje rychlost vyrovnávání teplotních rozdílů v materiálu

Příklad: rychlost opětovného ztuhnutí po lokálním roztavení
(dopadem energetické částice)

Tepelná difuzivita a efuzivita

Tepelná difuzivita

$$\alpha = \lambda / \rho c = \lambda / c_{vol}$$

vyjadřuje rychlost vyrovnávání teplotních rozdílů v materiálu

Příklad: rychlost opětovného ztuhnutí po lokálním roztavení (dopadem energetické částice)

PHYSICAL REVIEW B

VOLUME 56, NUMBER 5

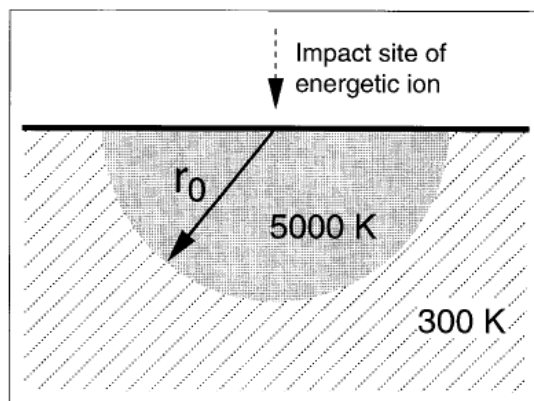
1 AUGUST 1997-1

Evidence for subpicosecond thermal spikes in the formation of tetrahedral amorphous carbon

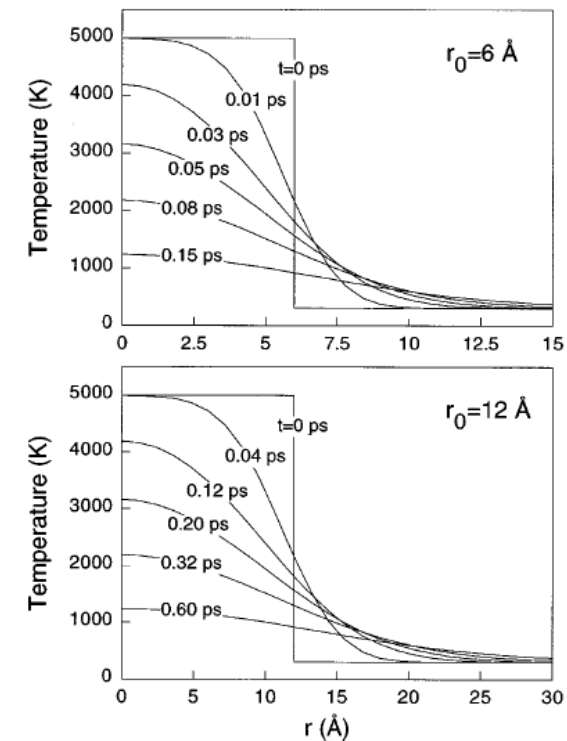
N. A. Marks

Australian Nuclear Science and Technology Organisation, PMB 1, Menai, NSW 2234, Australia

(Received 12 February 1997)



$$t_{\text{quench}} \propto \frac{c\rho}{\kappa} r_0^2.$$



Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, λ (nebo k nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_{vol} = \rho c$

Tepelná efuzivita

$$e = \sqrt{\lambda \rho c} = \sqrt{\lambda c_{vol}}$$

vyjadřuje odolnost materiálu proti teplotním změnám

Příklad 1: teplota na rozhraní dvou materiálů je (v prvním přiblížení) dána poměrem jejich tepelných efuzivit.

Příklad 2: pokud je materiál vystaven oscilující teplotě okolí, amplituda oscilací jeho vlastní (povrchové) teploty je daná jeho tepelnou efuzivitou

Tepelná difuzivita a efuzivita

Veličiny které není třeba představovat:

- tepelná vodivost, λ (nebo k nebo κ)
- tepelná kapacita na jednotku hmotnosti, c
- tepelná kapacita na jednotku objemu, $c_{vol} = \rho c$

Tepelná efuzivita

$$e = \sqrt{\lambda \rho c} = \sqrt{\lambda c_{vol}}$$

vyjadřuje odolnost materiálu proti teplotním změnám

Tepelná difuzivita i tepelná efuzivita charakterizují **thermal inertia** (v širokém slova smyslu - označení problematiky).

Někdy se pojem **thermal inertia** (v úzkém slova smyslu - označení veličiny) používá pro tepelnou efuzivitu.

Colorimetry

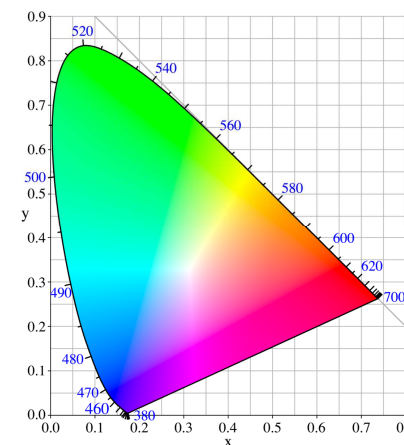
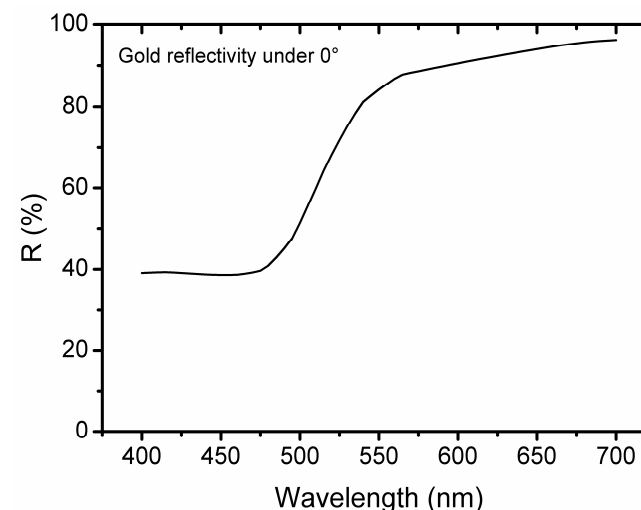
raději anglický výraz: české (a německé) slovo kolorimetrie se používá i v jiném/užším významu (měření koncentrace roztoku)

Motivace:

máme (pro daný úhel paprsku)
závislost odrazivosti (R)
nebo transmittance (T) na λ
- ať už experimentální
- nebo předpovězenou z n a k

Chceme tuto informaci převést na
barevný vjem (několik čísel typu
RGB, CMYK, ...)

Organizace za níže uvedenými normami:
Commission internationale de l'éclairage
(zkratka **CIE** používaná níže)



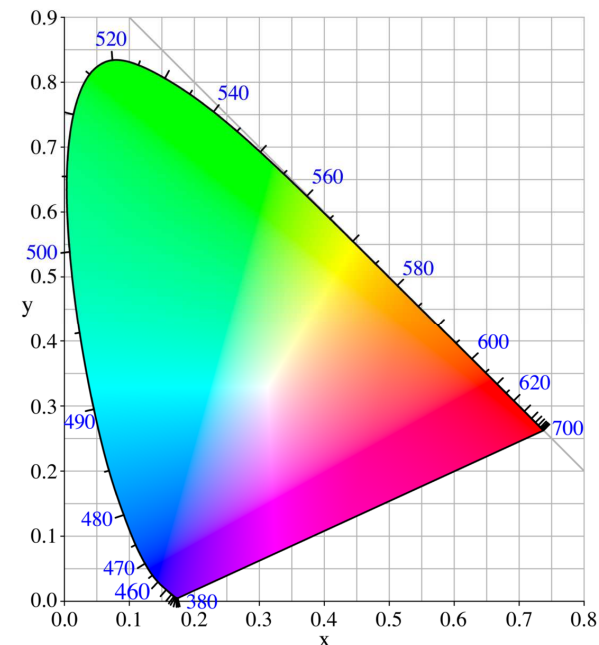
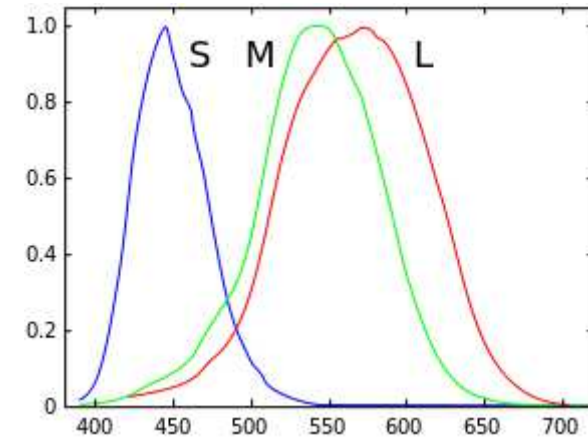
Barevný prostor (CIE 1931)

V oku jsou 3 druhy příslušných buněk/čípků/cone cells (Short, Middle, Long wavelength; spektrální citlivosti viz obrázek). Barevný prostor je proto **trojrozměrný**.

Lze oddělit

- o jakou barvu jde (**chromaticity**): dva rozměry; viz obrázek ('x' a 'y' bude definováno později)
- jaký má barva jas (**brightness**): třetí (svislý) rozměr

Např. Bílá, šedá a černá mají stejnou chromaticitu, ale jiný jas



Barevný prostor (CIE 1931)

Obrázek ukazuje (pro max. jas) všechny viditelné barvy

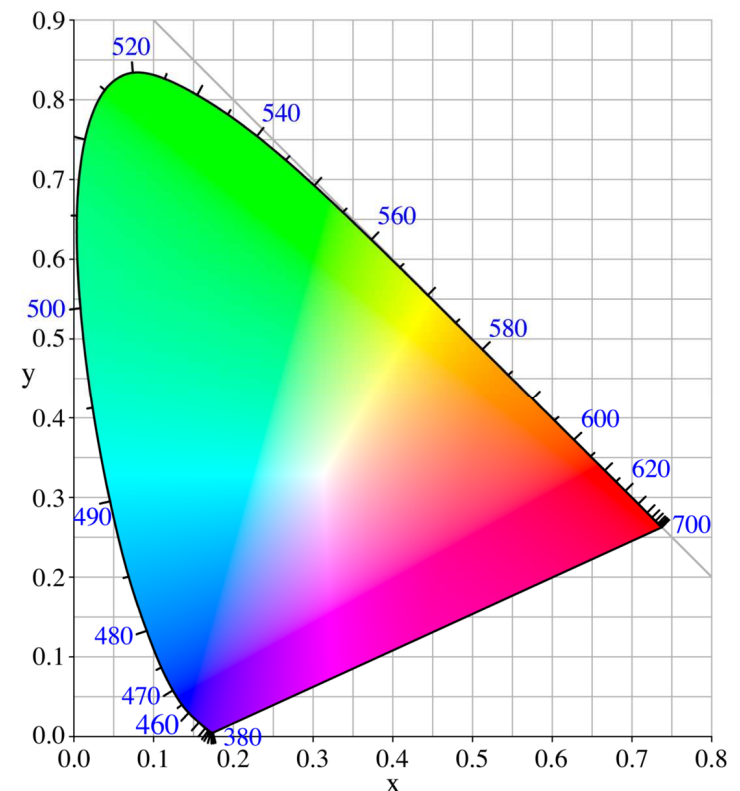
Barvy na oblouku jsou spektrální (vlnová délka 380 - 700 nm)

Barvy na základně podkovy (line of purples) jsou nespektrální

Barvy na obvodu (oblouk + základna) jsou syté (satureované)

Směsi dvou barev jsou
podél příslušné úsečky

Doplňkové barvy jsou na opačném
konci úsečky procházející bílou



Barevný prostor (CIE 1931)

O jakou barvu jde: **chromaticity**, též **chromacity**

Jaký má barva jas:

brightness: spíše subjektivní pocit než fyzikální veličina

luminance, též **luminosity** (zde synonyma, všude nikoliv):
kvantifikace brightness, Y v normě XYZ níže

relative luminance: Y/Y_n kde Y_n je maximální jas (daného displeje, apod.), tj. od 0 do 1 (příslušný faktor lze nalézt i rovnou jako součást vzorců pro X,Y,Z)

lightness: jiný způsob jak kvantifikovat brightness, L & L^*
v normách Lab & $L^*a^*b^*$ níže, od 0 do 100

Jaký má barva odstín (jaká je její dominantní složka):

hue: jaká maximálně jasná sytá barva (tj. bod na obvodu obrázku výše - konec úsečky začínající v bílé) jí odpovídá

Barevný prostor (CIE 1931)



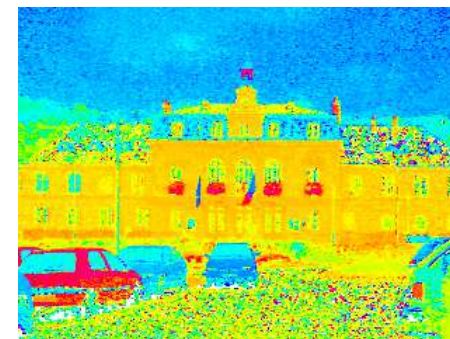
výchozí obrázek:
3D barevný prostor



chromacita pro
max. jas: **2D**



syté = saturované
barvy po odečtení
bílé/šedé: **2D**



odstín = hue,
tj. max. jas
i sytost: **1D**



jas: 1D



odezva 'S' buněk
(modré auto
je světlejší)



odezva 'M' buněk
(žlutá zeď
je světlejší)



odezva 'L' buněk
(blinkr auta vpravo
je světlejší)

Barevný prostor

(matematická vyjádření)

V oku jsou 3 druhy čípků \Rightarrow barevný prostor je trojrozměrný.

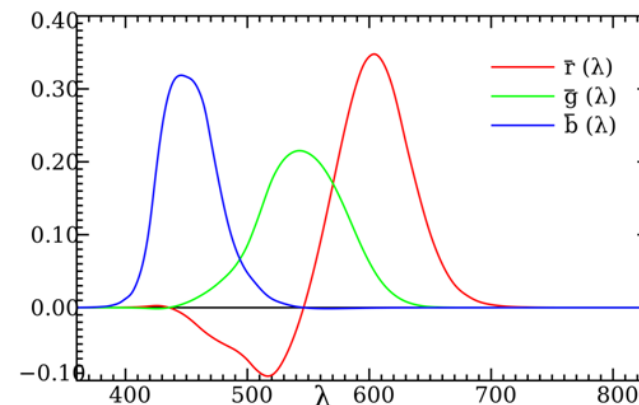
Matematik: libovolnou barvu lze tedy získat lineární kombinací tří libovolných "lineárně nezávislých" základních barev.

Pro CIE RGB jde o red 700 nm, green 546.1 nm, blue 435.8 nm

Fyzik: neexistují ale takové základní barvy, aby koeficienty v lineární kombinaci byly vždy nezáporné

Pro spektrální barvy λ se koeficienty v lineární kombinaci nazývají **color matching functions** a značí \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} (pro CIE RGB viz obrázek).

Pro nespektrální barvy $I(\lambda)$ se koeficienty značí stejnými písmeny R, G, B jako samotné barvy. Získáme je integrací $R = \int I(\lambda) \bar{r}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro G a B).



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

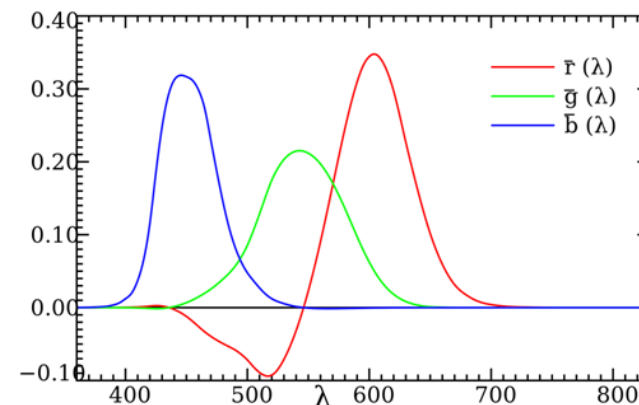
V oku jsou 3 druhy čípků \Rightarrow barevný prostor je trojrozměrný.

Matematik: libovolnou barvu lze tedy získat lineární kombinací tří libovolných "lineárně nezávislých" základních barev.

Pro CIE RGB jde o red 700 nm, green 546.1 nm, blue 435.8 nm

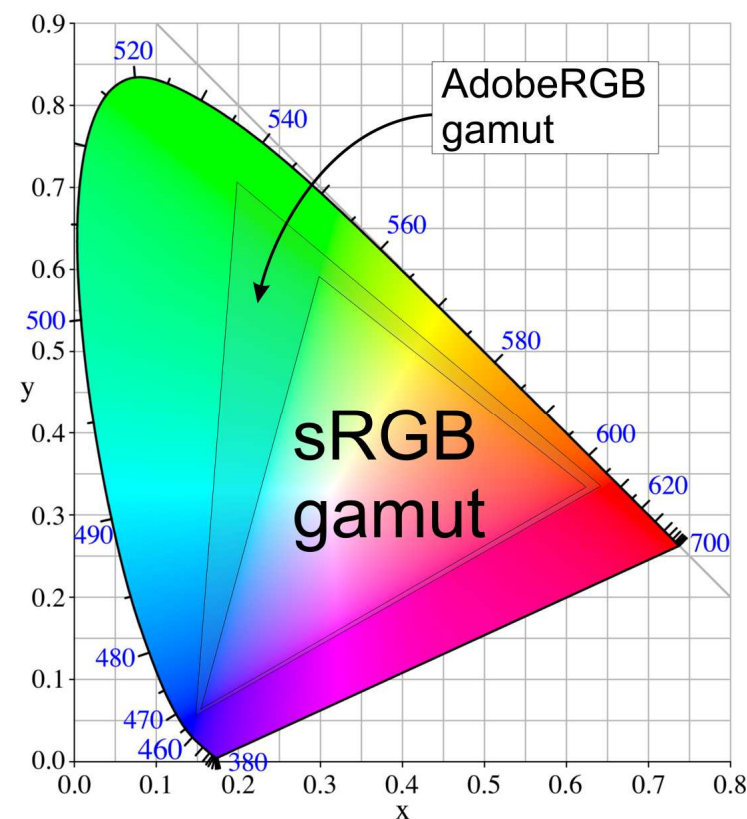
Fyzik: neexistují ale takové základní barvy, aby koeficienty v lineární kombinaci byly vždy nezáporné

Protože záporným koeficientům se při experimentálním míchání chceme/musíme vyhnout, máme fakticky k dispozici jen trojúhelník definovaný zvolenými základními barvami (**gamut**)



Barevný prostor (matematická vyjádření)

Protože záporným koeficientům se při experimentálním míchání chceme/musíme vyhnout, máme fakticky k dispozici jen trojúhelník definovaný zvolenými základními barvami (**gamut**)



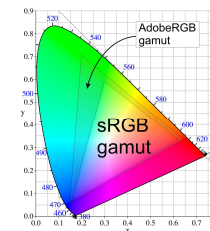
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

Jaké barevné prostory (trojice souřadných os) tedy existují?

1) device-dependent (nejznámější, ale nevědecké) - závislost na výrobci, vyjádření jen části všech barev (omezený gamut)

- **RGB** (color model) mající mnoho verzí (color spaces): sRGB (standard: Microsoft, HP), Adobe RGB, Apple RGB, ProPhoto RGB, atd. Používané v zařízeních pracujících s **vyzařovaným světlem** (počítačové monitory).
- **CMY** (a CMYK - z hlediska fyziky není čtvrtá barva - černá - nutná, ale v reálných zařízeních je snazší a levnější ji přidat než vyrábět mícháním C+M+Y). Používané v zařízeních pracujících s **odráženým světlem** (tiskárny) - proto doplňkové barvy.
- a další



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev

(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (východisko všech pozdějších):
místo reálných (dokonce monochromatických) barev
a (někdy záporných) koeficientů R, G, B
máme fiktivní "barvy" a (nezáporné) koeficienty X, Y, Z.

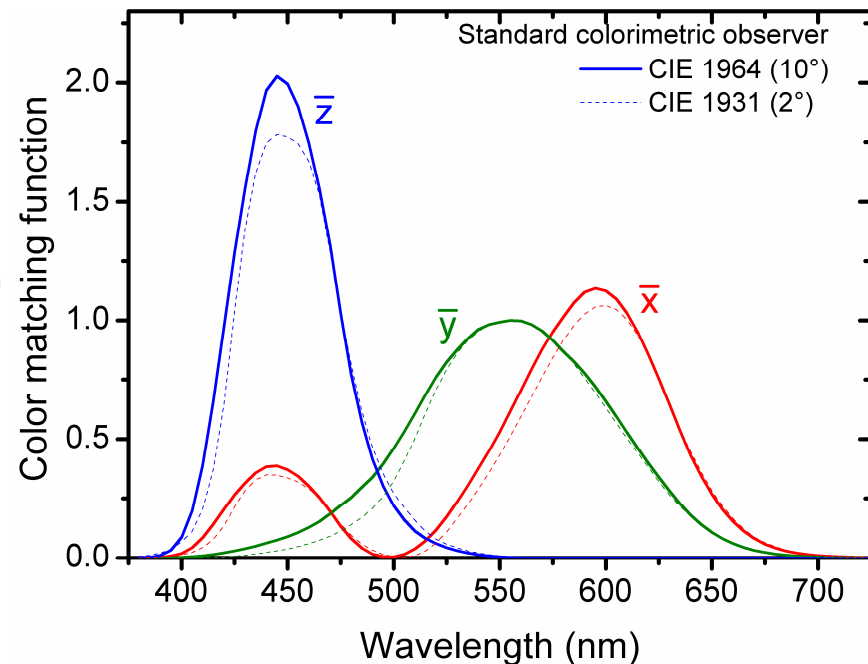
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev
(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (východisko všech pozdějších):
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
kde \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} jsou pro tento
účel zavedené, na rozdíl
od \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} **nezáporné,**
color matching functions.

Jelikož jsou stejně arbitrární,
tak byly zvoleny tak, že
Y přímo vyjadřuje jas
(\bar{y} je spektrální citlivost oka).



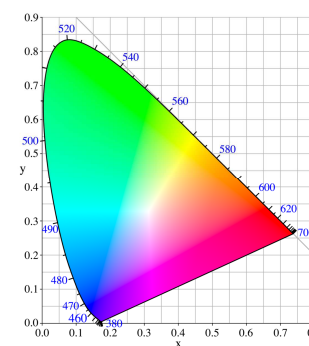
Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev
(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (východisko všech pozdějších)
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
- **CIE xyY**: normalizace $x = X / (X+Y+Z)$, $y = Y / (X+Y+Z)$
(to jsou ty souřadnice 'x' a 'y' z výše představeného obrázku), jas lze vyjádřit pomocí původního Y

Trojúhelník $[1,0]$, $[0,1]$ a $[0,0]$ skutečně zahrnuje všechny viditelné barvy, za tu cenu že (jak uvedeno výše) jeho rohy reálným viditelným barvám neodpovídají.



Barevný prostor

(matematická vyjádření)

2) device-independent, vyjádření všech barev

(za tu cenu, že nejde o skládání tří reálných barev)

- **CIE 1931 XYZ** (výchozí bod všech pozdějších)
pro světlo $I(\lambda)$ platí $X = \int I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda$ (obdobně pro Y a Z)
- **CIE xyY**: normalizace $x = X / (X+Y+Z)$, $y = Y / (X+Y+Z)$
(to jsou ty souřadnice 'x' a 'y' z výše představeného obrázku), jas lze vyjádřit pomocí původního Y
- **Lab** (Hunter Lab) a **L*a*b*** (CIE Lab): transformace XYZ
L (0 až 100) vyjadřuje jas (\Rightarrow závisí jen na Y)
'a' a 'b' (konvence -128 až 128) vyjadřují chromacitu
výhodou oproti XYZ je **perceptuální uniformita**, tj. rozdíl $(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2 =$ rozdíl vnímaný pozorovatelem
- a další

Transformace RGB → XYZ

$$\begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.418,47 & -0.158,66 & -0.082,835 \\ -0.091,169 & 0.252,43 & 0.015,708 \\ 0.000,920,90 & -0.002,549,8 & 0.178,60 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix}$$
$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \frac{1}{0.176,97} \begin{bmatrix} 0.490,00 & 0.310,00 & 0.200,00 \\ 0.176,97 & 0.812,40 & 0.010,630 \\ 0.000,0 & 0.010,000 & 0.990,00 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} R \\ G \\ B \end{bmatrix}$$

Příklad pro CIE RGB, jiné verze RGB vedou na jiné matice.
Scaling factor může být různý (1, 1/255, atd.), uveden je pro
R,G,B 0 až 1 a častý/starý white point $1/0.17697 = 5.6508 \text{ cd/m}^2$

Příspěvek R,G,B k jasů v poměru 0.17697 : 0.81240 : 0.01063
(least square fit \bar{r} , \bar{g} , \bar{b} na spektrální citlivost \bar{y})

Transformace $XYZ \rightarrow L^*a^*b^*$

$$f(X/X_n) = (X/X_n) / 3(6/29)^2 + 4/29 \quad \text{pro } X/X_n = 0 \text{ až } (6/29)^3$$
$$(X/X_n)^{1/3} \quad \text{pro } X/X_n = (6/29)^3 \text{ až } 1$$

obdobně pro $f(Y/Y_n)$, $f(Z/Z_n)$

$$L^* = 116f(Y/Y_n) - 16$$

silně nelineární: na middle grey - lightness 50 (%) - stačí
relative luminance 18.4 %

$$a^* = 500 [f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$$

$$b^* = 200 [f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

faktory 500 a 200 dobře zajišťují výše uvedenou
perceptuální uniformitu

Colorimetry

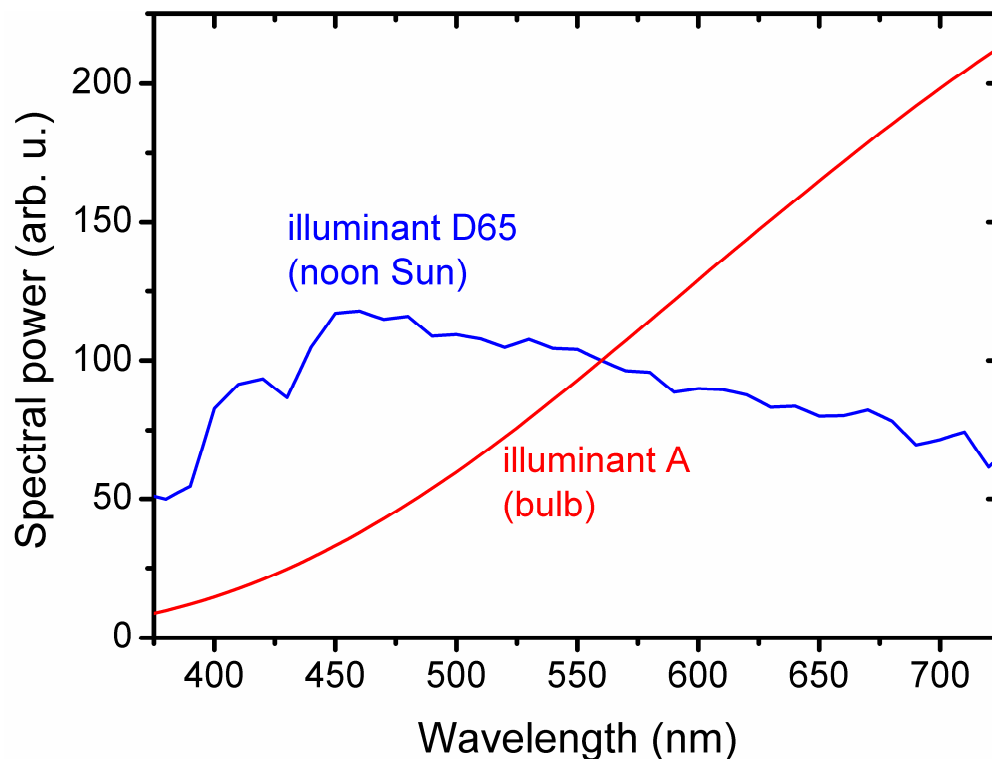
role osvětlení (CIE standard illuminants)

žárovky: illuminant A (incandescent 2856 K), B, C

Slunce: illuminant D65 (noon Sun ~6500 K)

illuminant D50 (horizon Sun ~5000 K), D55, D75

další: illuminant F1-F12 (fluorescent lamps)

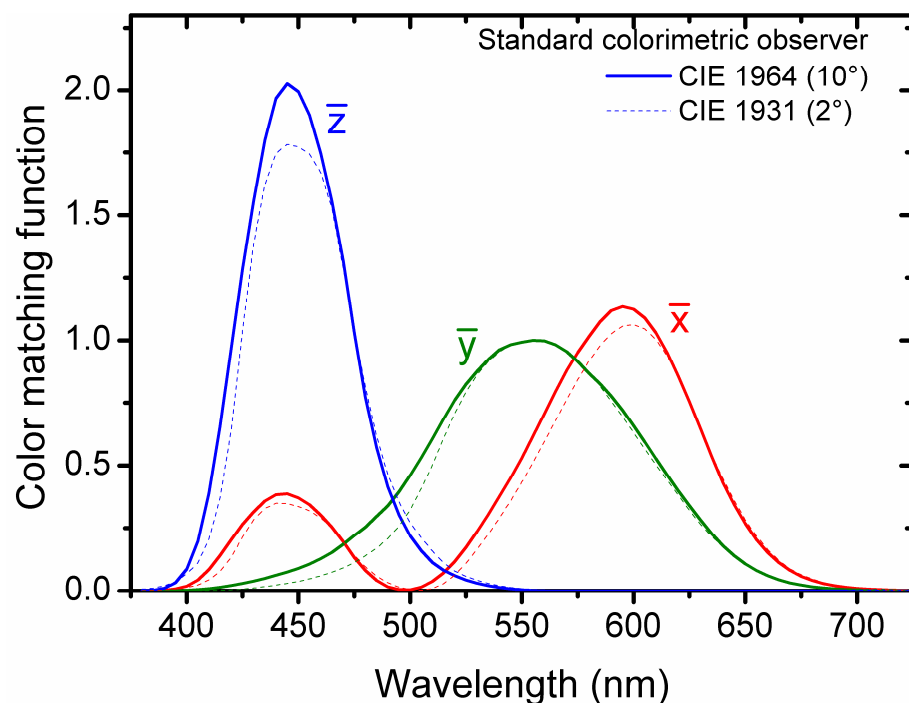


Colorimetry

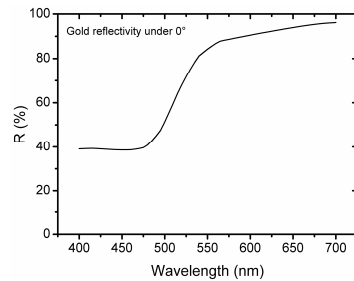
role pozorovatele (CIE standard observers)

Hustota buněk/čípků/cone cells je v různých bodech sítnice různá (nejvíce: žlutá skvrna × nejméně: slepá skvrna)

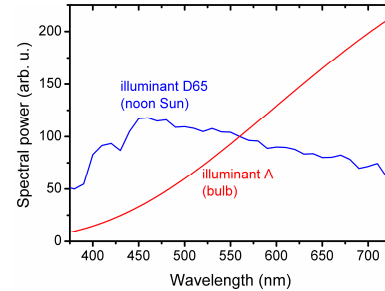
Nafitované color matching functions proto závisí na pozorovacím úhlu (na který měly testované osoby instrukci se soustředit): standardy pro 2° (starší, asi stále častější) a 10°.



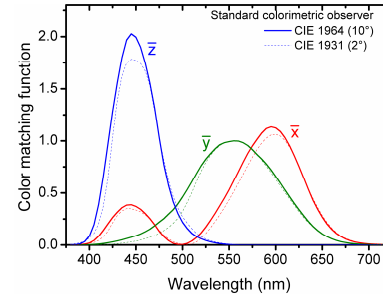
Colorimetry - shrnutí



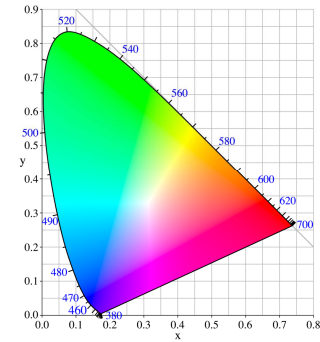
×



×

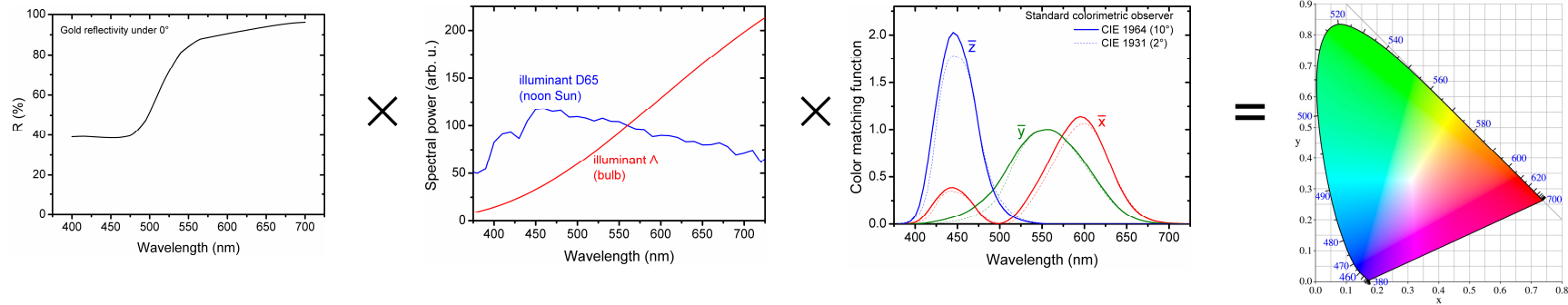


=

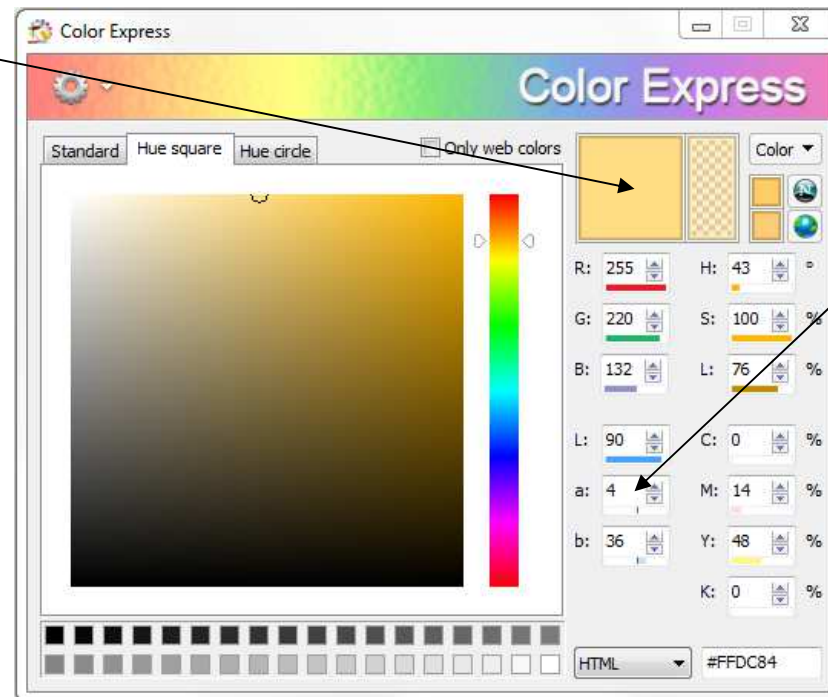


R nebo T × illuminant × observer = XYZ, Lab, ...

Colorimetry - příklad 1

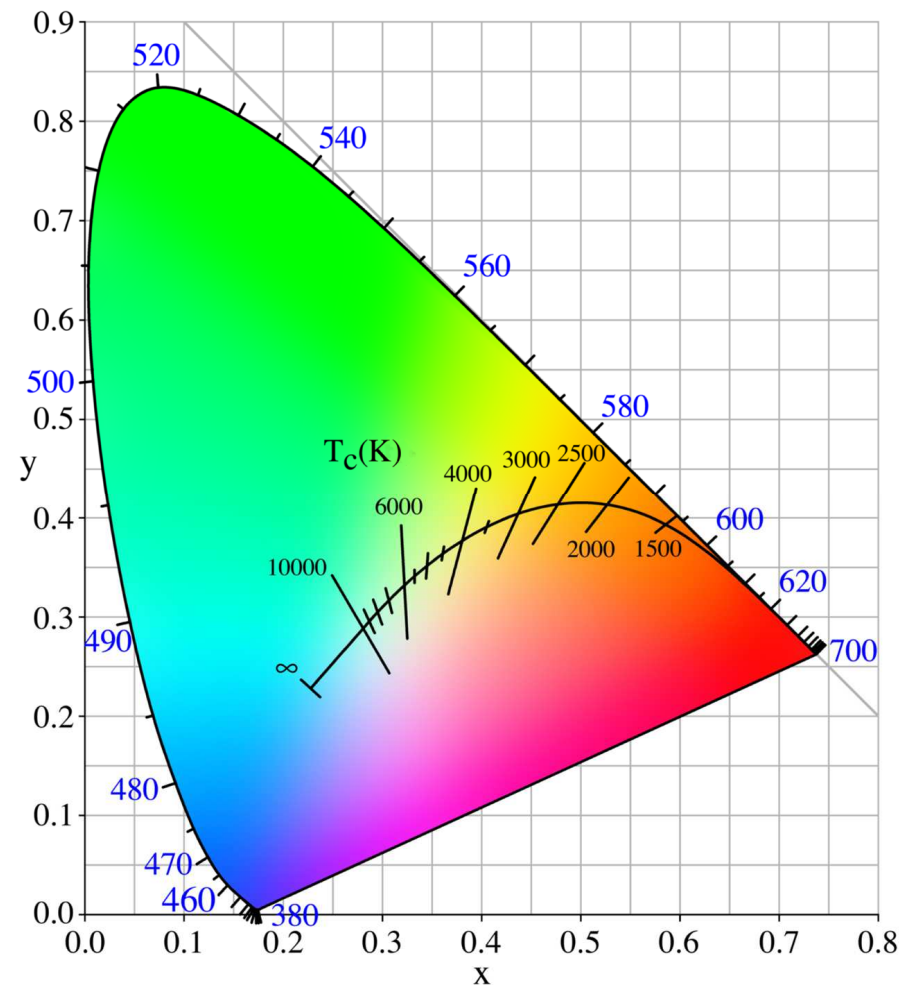
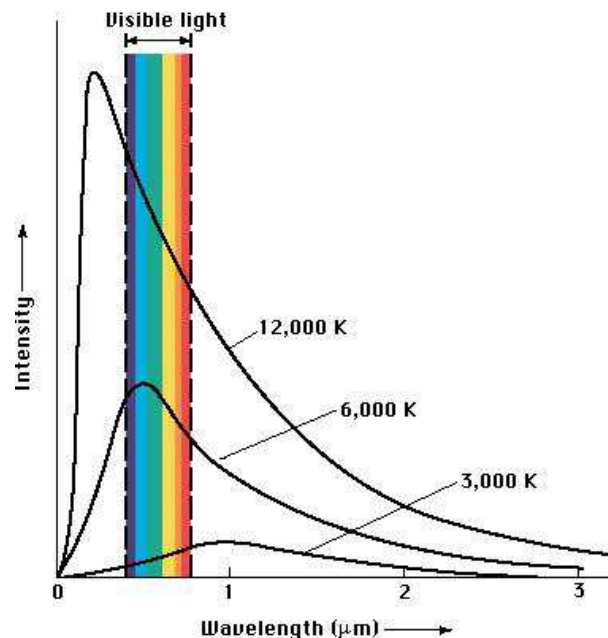


R zlata \times illuminant D65 \times 1931 CIE observer = L* a* b* 90 4 36



Colorimetry - příklad 2






Barvy které vyjdou když za $I(\lambda)$ z rovnic výše dosadíme spektrum vyzařování černého tělesa o různých teplotách (**Planckian Locus**)

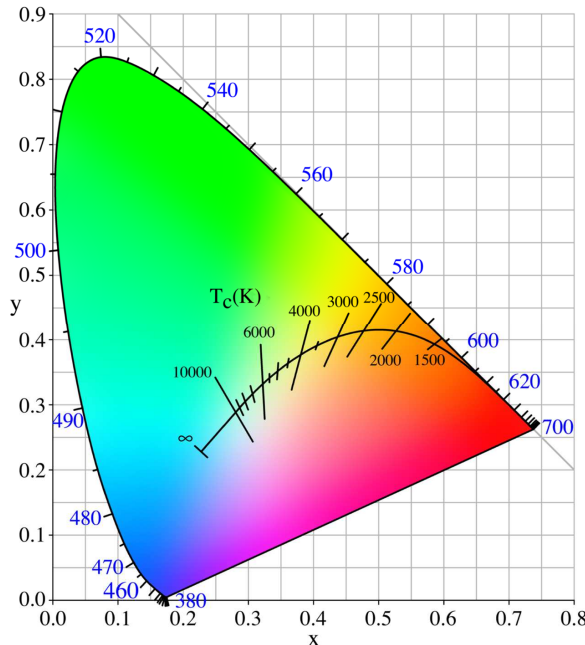


Colorimetry - příklad 2

Barvy které vyjdou když za $I(\lambda)$ z rovnic výše dosadíme spektrum vyzařování černého tělesa o různých teplotách

I zelená barva odpovídá nějaké teplotě ($\lambda \cdot T = 0.002897 \text{ mK} \Rightarrow$ např. 5267 K pro maximum spektra na 550 nm). Proč tedy křivka zelenou oblast míjí? Proč např. v souladu s křivkou existují červené/žluté/modré hvězdy ale ne zelené hvězdy?

Color	Example	Surface Temp Celsius
	Spica (Virgo)	28,000-11,000
	Vega (Lyra)	11,000 - 7,500
	Sun	6,000 - 5,000
	Arcturus (Bootes)	5,000 - 3,600
	Antares (Scorpius)	3,600 - 2,000

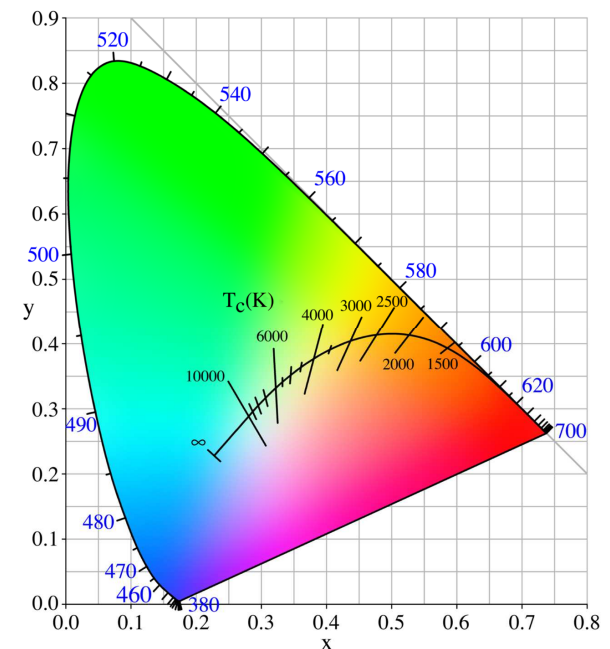


Colorimetry - příklad 2

Barvy které vyjdou když za $I(\lambda)$ z rovnic výše dosadíme spektrum vyzařování černého tělesa o různých teplotách

I zelená barva odpovídá nějaké teplotě ($\lambda \cdot T = 0.002897 \text{ mK} \Rightarrow$ např. 5267 K pro maximum spektra na 550 nm). Proč tedy křivka zelenou oblast míjí? Proč např. v souladu s křivkou existují červené/žluté/modré hvězdy ale ne zelené hvězdy?

Protože zelená je uprostřed viditelného spektra, tj. hodně zelených fotonů znamená i hodně fotonů ostatních vlnových délek které způsobí bělejší barvu



Colorimetry - není jen trichromatismus

Že v lidském oku jsou tři druhy čípků (**trichromacy**) a lidský barevný prostor je trojrozměrný není samozřejmé, s trojrozměrností reálného prostoru to nemá nic společného

Monochromatic: vodní a noční savci (kteří barevné vidění nevyužijí) - velryba, delfín, mýval, některé noční opice

Dichromatic: většina savců - pes, kočka, kůň, mnoho opic Nového světa

Trichromatic: člověk (viz předchozí slidy), opice Starého světa včetně primátů, vačnatci, mnoho ryb

Tetrachromatic: mnoho ptáků a hmyzu, některé okrasné rybky, polární sob (Slunce nízko nad obzorem \Rightarrow roste přínos citlivosti i na UV světlo které se více láme)

Pentachromatic: výjimeční ptáci (holub) a hmyz (někteří motýli)

Colorimetry - není jen trichromatismus

Lidská genetická odchylka může být nejen zdrojem mono- nebo dichromatismu (⇒ barvosleposti), ale i tetrachromatismu

SCIENCE

THIS WOMAN SEES 100 TIMES MORE COLORS THAN THE AVERAGE PERSON

A UNIQUE GENETIC MUTATION AND A WELL-WIRED BRAIN MEAN THAT CONCETTA ANTICO IS LIKE NO OTHER ARTIST ON EARTH.

By Alexandra Ossola October 13, 2014



To tetrachromatic artist Concetta Antico, the world is, "like a mosaic of color." ConcettaAntico.com

When Concetta Antico looks at a leaf, she sees much more than just green. "Around the edge, I'll see orange or red or purple in the shadow; you might see dark green but I'll see violet, turquoise, blue," she said. "It's like a mosaic of color."

Antico doesn't just perceive these colors because she's an artist who paints in the impressionist style. She's also a tetrachromat, which means that she has more receptors in her eyes to absorb color. The difference lies in Antico's cones, structures in the eyes that are calibrated to absorb particular wavelengths of light and transmit them to the brain. The average person has three cones, which enables him to see about one million colors. But Antico has four cones, so her eyes are capable of picking up dimensions and nuances of color—an estimated 100 million of them—that the average person cannot. "It's shocking to me how little color people are seeing," she said.

"You might see dark green but I'll see violet, turquoise, blue. It's like a mosaic of color."

Colorimetry - není jen trichromatismus

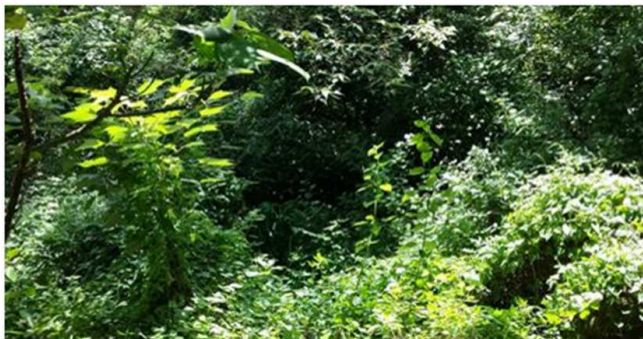
I dichromatismus může (prý) být výhodou: větší citlivost na kontrast \Rightarrow odhalení kamufláže proti trichrom. pozorovatelům

Color-Blind Observers for National Defense

June 2, 2010 Professions

Here is an interesting little story about colorblind people working for the army. This story was published in the Time magazine on the 5th of August in 1940—so quite a while ago.

One man in 20 is color-blind in greater or lesser degree and for that reason ineligible for training as an Army Air Corps pilot or observer. Last week the Air Corps's School of Flight Medicine reported an interesting incident. In a plane at Fort Sill, Okla. early this summer, an Air Corps observer was able to spot only ten of 40 camouflaged artillery fieldpieces on the ground. An observer of the Field Artillery in a plane spotted all 40 and accurately plotted their positions on his map. The explanation: the artilleryman, selected under less rigorous examination than the Air Corps man, was colorblind. Camouflage, designed to deceive the normal eye, fooled him not a whit.



Snipers are no match for the colour blind.

One of the most underrated advantages of being colour blind is the ability to much more easily spot contrasts. Popularly throughout time colour blind individuals have been trained as snipers in the...

CUTTHECOLOUR.WORDPRESS.COM



Home » March » In Combat, Stick With the Color-Blind

FROM THE MARCH 2006 ISSUE

In Combat, Stick With the Color-Blind

By Elise Kleeman | Friday, March 03, 2006

RELATED TAGS: SENSES, SEX & GENDER



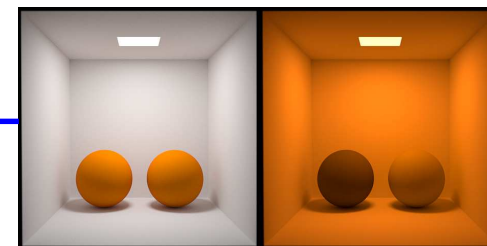
Red-green color-blind people may miss out on the subtle tones of a forest or a bouquet of roses, but they do get compensation. Biologists at Cambridge University and the University of Newcastle upon Tyne in England find that color-blind men are extraordinary connoisseurs of khaki.

Metamerismus

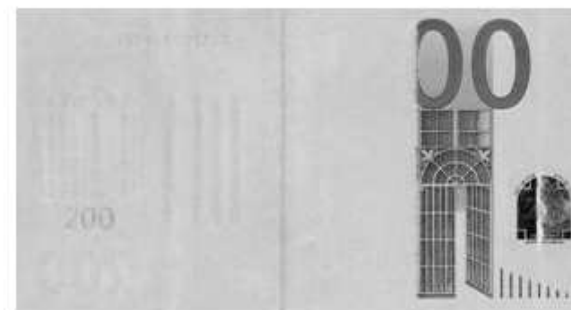
Každé barvě (číslům $L^*a^*b^*$, RGB, atd.) odpovídá nekonečně mnoho různých spekter záření

Předměty proto mohou mít (pro daný iluminant) stejnou barvu, i když jejich spectral power distributions jsou odlišné

Rozdíl se ukáže pod jiným iluminantem



Využití metamerismu (v praxi často v širším slova smyslu, včetně IR části spektra): jeden z druhů bezpečnostních prvků na bankovkách, dokladech, apod.



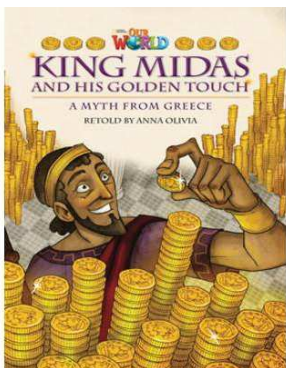
Metamerismus

Každé barvě (číslům $L^*a^*b^*$, RGB, atd.) odpovídá nekonečně mnoho různých spekter záření

Předměty proto mohou mít (pro daný iluminant) stejnou barvu, i když jejich spectral power distributions jsou odlišné

Jiný příklad: **zlato** × **mosaz** (Cu+Zn)

Viz též antické báje o králi Frýgie Midasovi ("vše čeho se dotkl se proměnilo ve zlato"): zatímco okolní státy jako Řecko těžily jen Cu a Sn \Rightarrow "oranžový" bronz, ve Frýgii se těžil i Zn \Rightarrow "žlutá" mosaz



zlato



mosaz

13) Termodynamika a tuhé roztoky

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Formovací energie - výpočet

Často nechceme jen porovnávat energie homogenních fází stejného složení (tam je to jasné), ale také energii tuhého roztoku se součtem energií jednotlivých komponent

Příklady:

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{N}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/2 \times E_{\text{AlN}}$$

$$E_{\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/6 \times E_{\text{Si}_3\text{N}_4} + 1/12 \times E_{\text{N}_2}$$

$$E_{\text{TiB}_{0.5}\text{N}_{0.5}} = 1/2 \times E_{\text{TiN}} + 1/4 \times E_{\text{TiB}_2} + 1/4 \times E_{\text{Ti}}$$

V každém případě musí mít "konkurenční" konfigurace, jejichž energie porovnáváme, **stejné prvkové složení** (např. ve druhé rovnici bylo nutno nezapomenout na $1/12 \times E_{\text{N}_2}$)

Formovací energie - užití

Dvě jednoduchá - ale překvapivě často ignorovaná - pravidla

1) Porovnávat energie připadající na stejný počet atomů

Příklad: zajímá nás, zda v O_2 bude více oxidovat Zr nebo Ta

- porovnání E_f na jeden atom O je **OK**
- porovnání E_f na jeden mol atomů O je **OK**
- porovnání E_f na jeden mol strukturních jednotek ZrO_2 a Ta_2O_5 je nejpohodlnější (právě takto je E_f často uvedena v experimentálních databázích), ale **chybné** - poměr E_f se od výše uvedených $2.5\times$ liší

Fyzikální závěr nesmí záviset na lidské konvenci.

Zda je strukturní jednotkou ZrO_2 nebo např. Zr_2O_4 (s dvojnásobnou E_f) lidskou konvencí je.

Formovací energie - užití

Dvě jednoduchá - ale překvapivě často ignorovaná - pravidla

2) Porovnávat energie připadající na stejný počet atomů
vystupujících v obou konkurenčních reakcích

Příklad 1 : zajímá nás, zda v O_2 bude více oxidovat Zr nebo Ta (viz výše)

⇒ porovnáme E_f na jeden atom / mol O

Příklad 2 : zajímá nás, zda ve směsi O_2+N_2 bude Zr oxidovat (na ZrO_2) nebo nitridovat (na ZrN)

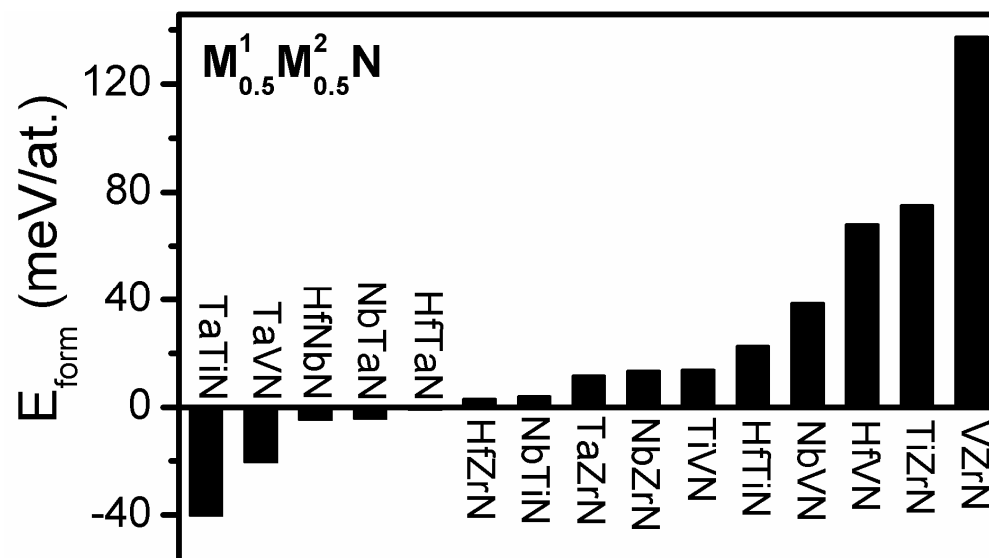
⇒ porovnáme E_f na jeden atom / mol Zr

Poměr E_f na jeden atom plynu (slepé následování
Příkladu 1) by se od správného opět lišil (tentokrát 2×).

Formovací energie - ab initio výpočet

Formovací energie lze efektivně předpovídat (metodologie naznačena v kapitole 8) pro široké spektrum materiálů

Příklad:



[V. Petrman a J. Houska, J. Mater. Sci. 48, 7642 (2013)]

z materiálů $M^1_{0.5}M^2_{0.5}N$ ($M^{1,2}$ z IVB-VB) je

- $Ta_{0.5}Ti_{0.5}N$ nejstabilnější
- $V_{0.5}Zr_{0.5}N$ nejméně stabilní

Příklad nutné přesnosti energií

Spočítaná energie Ti_4BCN_2 **-892.3196 eV/at.**

Spočítaná energie TiN -930.5927 eV/at.

Spočítaná energie TiC -871.8798 eV/at.

Spočítaná energie TiB_2 -586.1533 eV/at.

Spočítaná energie Ti -1587.0457 eV/at.



$2 \times \text{TiN} + \text{TiC} + 0.5 \times \text{TiB}_2 + 0.5 \times \text{Ti}$ **-892.3604 eV/at.**

Rozdíl až v **páté - šesté** **0.0408 eV/at.**
platné číslici

Tuhý roztok Ti_4BCN_2 má vyšší energii než $\text{TiN} + \text{TiC} + \text{TiB}_2 + \text{Ti}$
 \Rightarrow za nulové teploty (nenulové teploty viz níže) je metastabilní

Energie × entalpie × volná entalpie

Pro pevné látky za nízkých teplot jde téměř o synonyma:
 $\Delta E (\Delta U) \approx \Delta H \approx \Delta G$ (popř. je to často tiše předpokládáno).
Připomenutí pro případy kde je žádoucí je rozlišovat
(nezanedbatelný rozdíl mezi ΔH a $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ pro vysoké T):

Změna entalpie ΔH udává jak je reakce (rozpad tuhého roztoku, atd.) **exo / endotermická**

Změna volné entalpie (= Gibbsovy energie) ΔG udává jak je reakce **spontánní** (o to nám jde především, jinou věcí je že pro některé látky je dostupná jen experimentální hodnota ΔH)

Ab-initio výpočty často pro $T=0 \Rightarrow$ opět $\Delta H = \Delta G$

Konfigurační entropie

Pokud nás zajímá stabilita tuhého roztoku za konkrétní nenulové teploty, je žádoucí rozlišovat

- ΔH (ab-initio výsledky o 2-3 slidy výše) a
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

Configurational entropy

- $\Delta S = k_B \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)
- $\Delta S = -k_B \sum p_i \ln p_i$ kde p_i jsou pravděpodobnosti konfigurací
pokud máme W stavů se shodnými pravděpodobnostmi
 $p_i = 1/W$, přejde uvedený vzorec na ten předchozí
- $\Delta S = -k_B \sum c_i \ln c_i$ kde c_i jsou obsahy jednotlivých složek
- $\Delta S = -R \sum c_i \ln c_i$ pokud není S na atom, ale na mol

Konfigurační entropie

Configurational entropy

- $\Delta S = k_B \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)



pomník na Wiener Zentralfriedhof
(log skutečně znamená logaritmus
se základem 'e', ne 10)

Konfigurační entropie

Configurational entropy

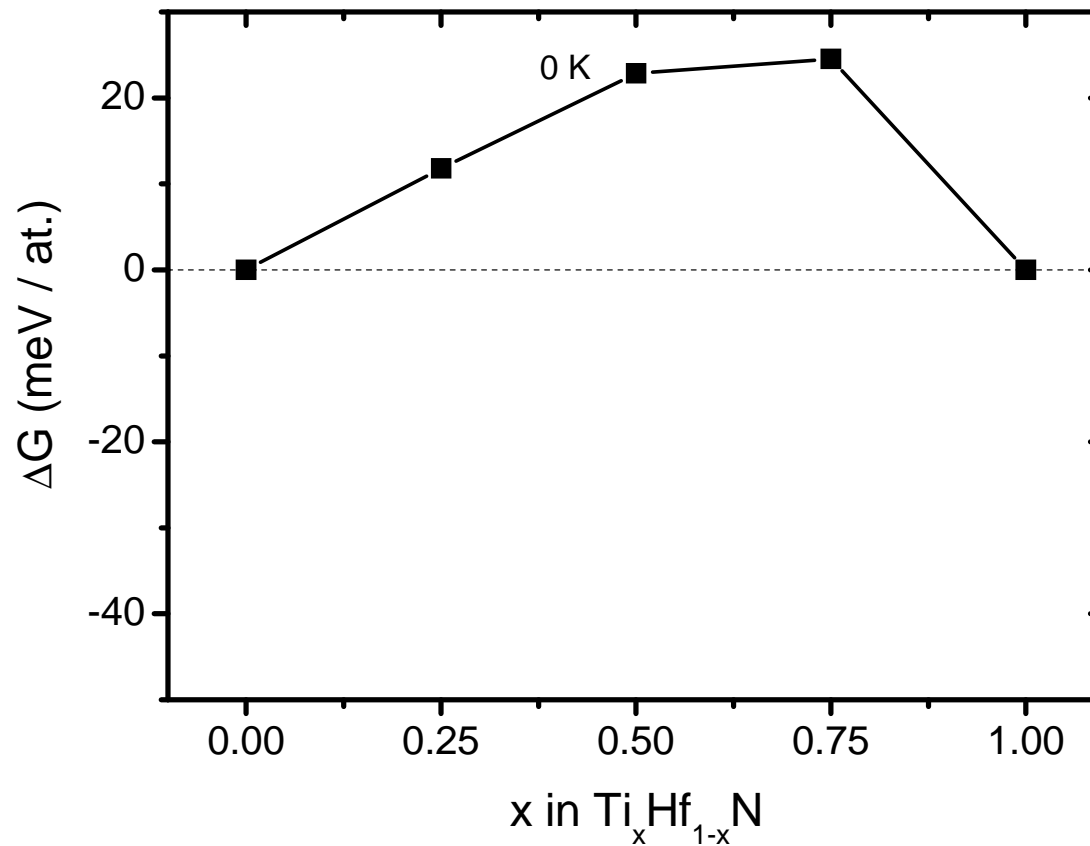
- $\Delta S = k_B \ln W$ kde W je počet konfigurací (Boltz. vztah)



aktualizace po osobní
návštěvě ve Vídni :-)

Konfigurační entropie

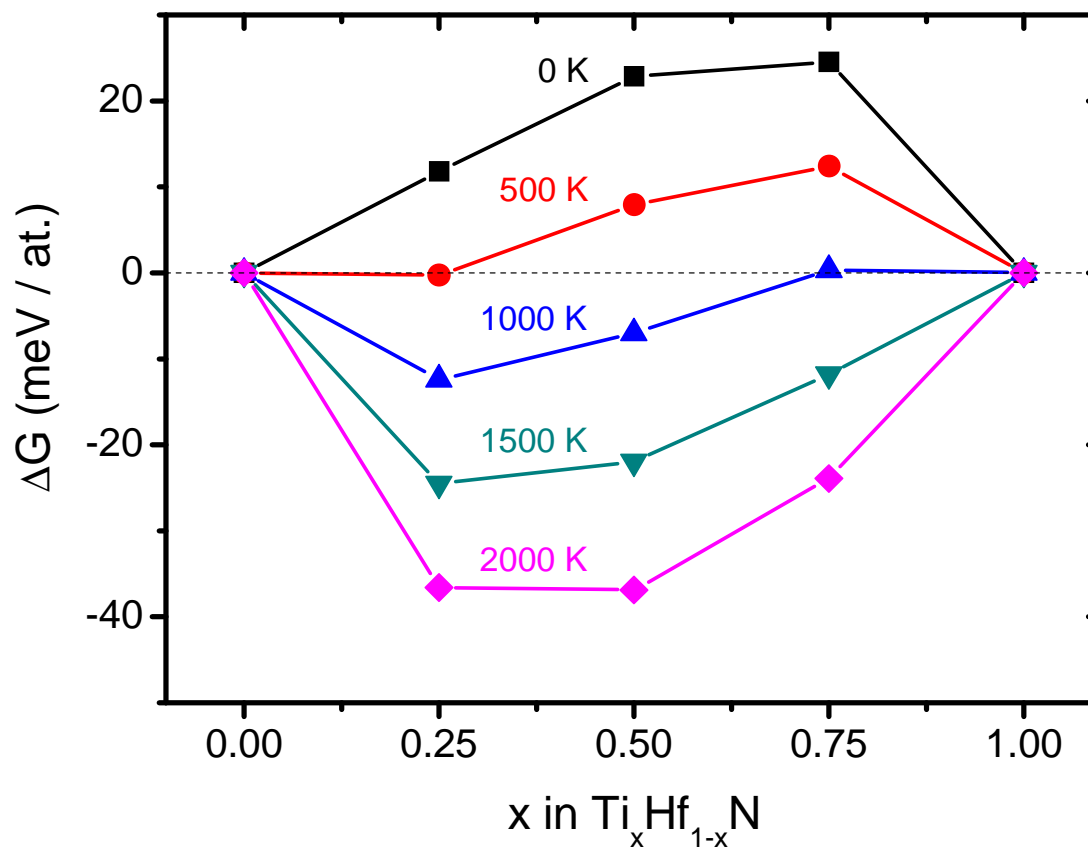
příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



ΔH (ab-initio výpočet platný pro $T = 0$ K)
za nízkých teplot je tedy uvedený tuhý roztok metastabilní

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$

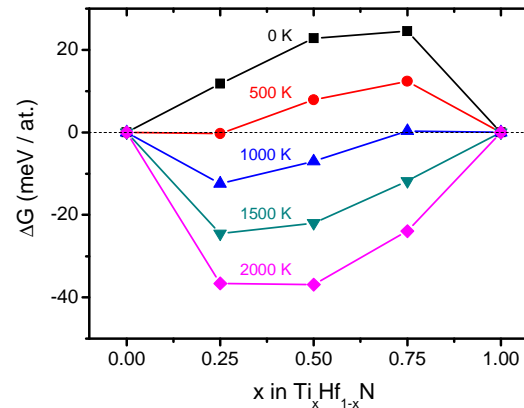


$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

za vysokých teplot se tedy tuhý roztok může stát stabilním

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



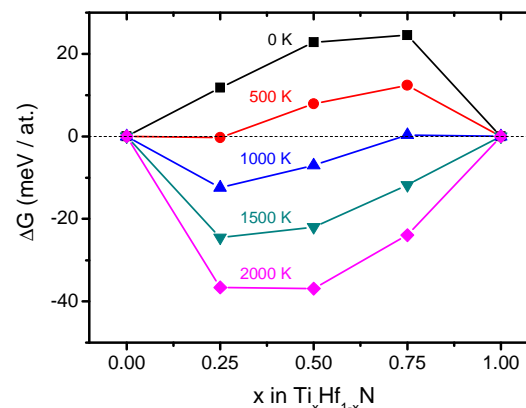
$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$$

Proč ten faktor $\frac{1}{2}$?

V původním vzorci $\Delta S = -k_B \sum c_i \ln c_i$ nebyl.

Konfigurační entropie

příklad pro $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$



$$\Delta G = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T \sum c_i \ln c_i = \Delta H + \frac{1}{2} k_B T [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

Proč ten faktor $\frac{1}{2}$?

Protože konfigurační entropie tuhého roztoku $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}\text{N}$ se týká jen poloviny materiálu, konkrétně kovové podmřížky $\text{Ti}_x\text{Hf}_{1-x}$. ΔG na atom (nebo na mol) však znamená na jakýkoliv atom (nebo na mol strukturních jednotek kde jsou všechny atomy).

Binodal × spinodal decomposition

Mějme závislost $G_{\text{form}}(x)$ tuhého roztoku na jeho složení

1) G_{form} je v celém rozsahu konvexní

⇒ tuhý roztok je stabilní



2) G_{form} je v celém rozsahu konkávní

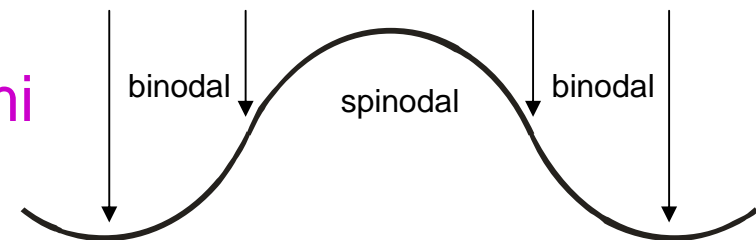
⇒ tuhý roztok je nestabilní (rychlý spinodální rozpad)



3) Složitější průběh ⇒

- v konkávní oblasti (mezi inflexními body) rychlý **spinodální rozpad**

- ve zbytku oblasti mezi lokálními minimy (přesněji: mezi body kde se oblastí kolem lokálních minim dotýká jejich společná tečna) pomalý **binodální rozpad** (precipitace)



Binodal × spinodal decomposition

zavedení parametru Ω_{AB}

Gibbsova energie pro tuhý roztok mat. A a B za nulové teploty:

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B$$

Za nenulové teploty (viz konfigurační entropie výše)

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + k_B T[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

(x_B se týká fáze 'B', k_B je jako obvykle Boltzmannova konstanta)

Co v rovnicích není pro jednoduchost zahrnuto

- možnost že míchání se účastní jen část atomů (probráno o 2 slidy výše)
- závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T
- energie rozhraní mezi oběma fázemi (a její závislost na T) v případě kdy nevznikne tuhý roztok

Binodal × spinodal decomposition

pro jaké složení a T nastane spinodal decomposition?

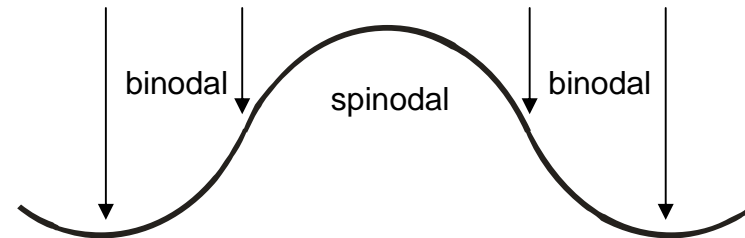
Za nenulové teploty (závislost G_A , G_B , Ω_{AB} na T zanedbáváme):

$$G = (1-x_B)G_A + x_B G_B + \Omega_{AB}(1-x_B)x_B + k_B T[(1-x_B)\ln(1-x_B) + x_B \ln x_B]$$

Ω_{AB} je konstantní kladné:
za nulové teploty



Ω_{AB} je závislé na složení:



Kdy nastane spinodal decomposition (alespoň pro nějaké x_B)?

obecně : $\partial^2 G / \partial x_B^2 < 0 \Rightarrow T < 2\Omega_{AB}(1-x_B)x_B/k_B$

konstantní kladné Ω_{AB} : $\partial^2 G / \partial x_B^2 < 0 \Rightarrow T < T_C = \Omega_{AB}/2k_B$

Rozložení atomů v tuhém roztoku

(důležité pro jejich teoretický popis)

Možnost 1: různá **pravidelná** rozložení
(některá z nich umožňují malou velikost
simulačních buněk, tj. rychlé výpočty)

Možnost 2: náhodné rozložení (nutné velké simulační buňky),
v praxi vzhledem k periodickým okrajovým podmínkám
pseudonáhodné: special quasirandom structure, **SQS**

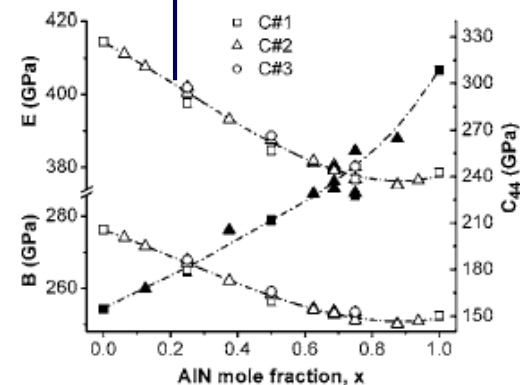
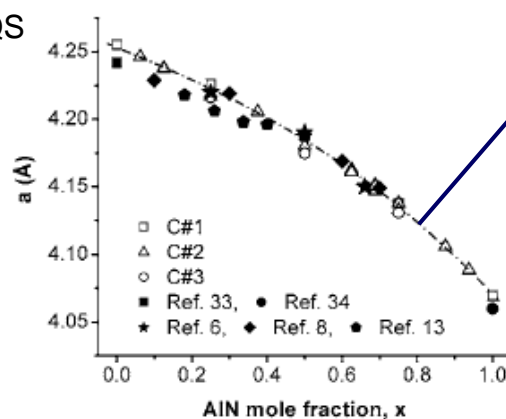
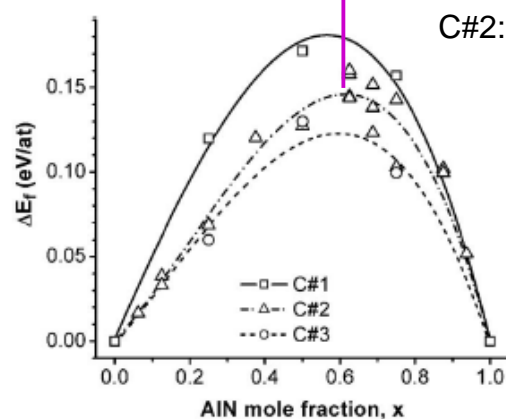
SQS vede na korelační funkce (z jiného hlediska: prvkové
složení množiny nejbližších sousedů daného atomu, prvkové
složení množiny druhých nejbližších sousedů, atd.)
co nejpodobnější skutečně náhodnému rozložení

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko
středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu
která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Rozložení atomů v tuhém roztoku

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Trendy energií & mřížkových konstant & mechanických vlastností (někdy i kvantitativní hodnoty) často vycházejí pro pravidelné i pseudonáhodné rozložení podobně

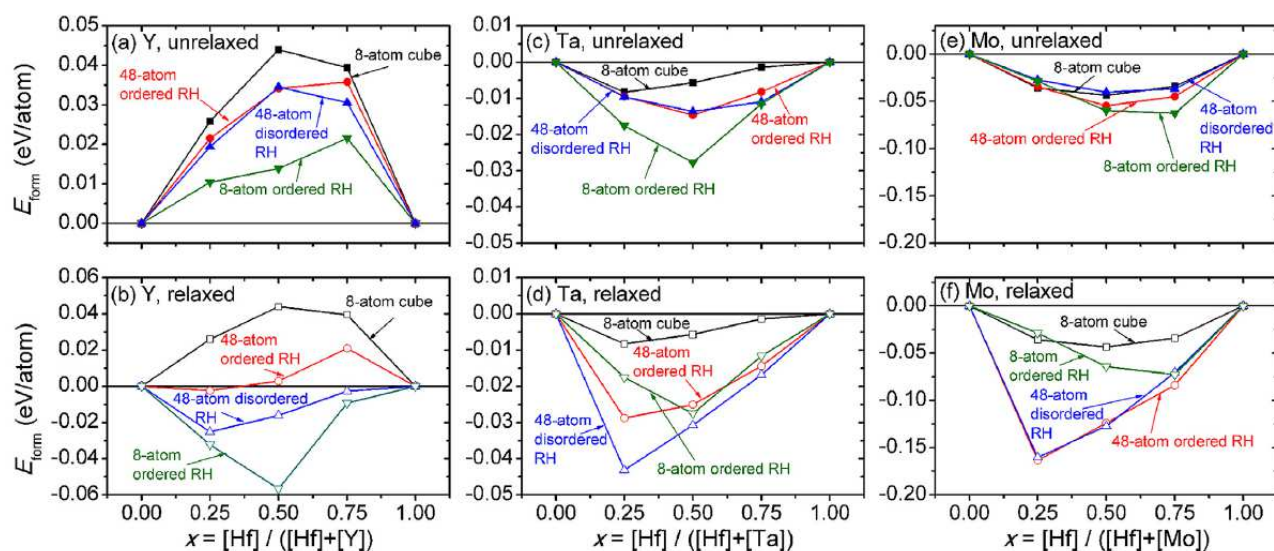


[P.H. Mayrhofer et al., J. Appl. Phys. 100, 094906 (2006)]

Rozložení atomů v tuhém roztoku

SQS nevede na minimální energii, spíše na energii blízko středu intervalu možných hodnot. Vede tedy na strukturu která je nejpreferovanější kineticky, ne však termodynamicky.

Pro různé tuhé roztoky (na obrázku HfYN, HfTaN, HfMoN) mohou být termodynamicky preferovaná různá rozložení (včetně různých verzí pravidelného)

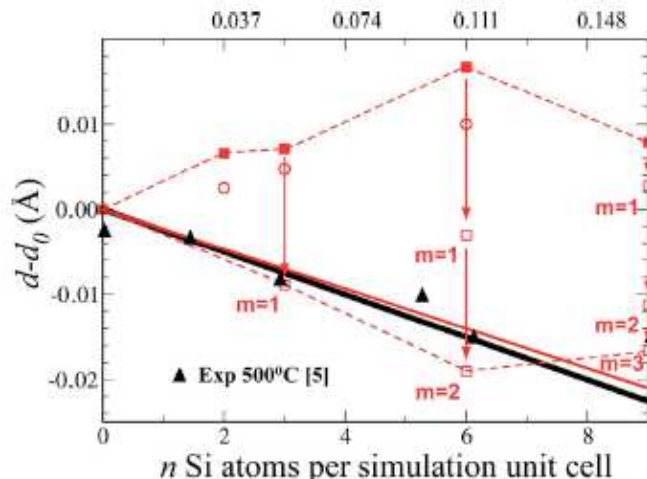


[M. Matas et al., Acta Mater. 206, 116628 (2021)]

Electroneutral substitution v (některých) tuhých roztocích

Electroneutral substitution (místo 1:1 substitution):
zachová se celkový náboj (dán počtem val. el. bez lonepairs)

Příklad 1: při substituci hliníku (3 el.) křemíkem (4 el.) v AlSiN
se 4 atomy Al (12 el.) nahradí 3 atomy Si (12 el.) a jednou
vakancí (obrázek: m u \square = počet vakancí)



APPLIED PHYSICS LETTERS 96, 071908 (2010)
Role of negatively charged defects in the lattice contraction of Al-Si-N

C. A. Pignedoli,^{*,†} D. Passerone, H. J. Hug, A. Pélissier-Schecker, and J. Patscheider
Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research, Empa, Dübendorf,
Zürich 8600, Switzerland

(Received 14 November 2009; accepted 22 January 2010; published online 17 February 2010)

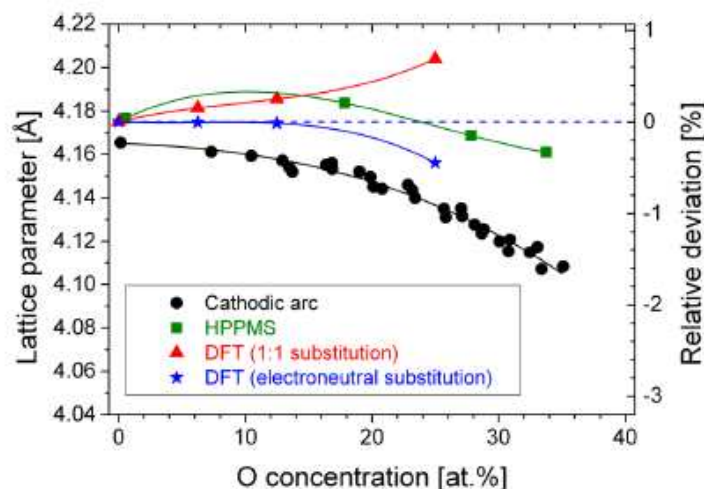
Mnohem lepší shoda s experimentem než při substituci 1:1 (■)

Electroneutral substitution

v (některých) tuhých roztocích

Electroneutral substitution (místo 1:1 substitution):
zachová se celkový náboj (dán počtem val. el. bez lonepairs)

Příklad 2: při substituci dusíku (formal charge $-3e$) kyslíkem ($-2e$) v TiAlON, VAION, apod. zajistí elektroneutralitu buď intersticiální anionty, nebo (spíše) opět kationtové vakance



JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 116, 093515 (2014)

Effect of oxygen incorporation on the structure and elasticity of Ti-Al-O-N coatings synthesized by cathodic arc and high power pulsed magnetron sputtering

M. Hans,^{1,a)} M. to Baben,¹ D. Music,¹ J. Ebenhöch,¹ D. Primetzhofer,² D. Kurapov,³ M. Arndt,⁴ H. Rudigier,⁵ and J. M. Schneider¹
¹Materials Chemistry, RWTH Aachen University, Kopernikustr. 10, D-52074 Aachen, Germany
²Department of Physics and Astronomy, Uppsala University, Lägerhyddsvägen 1, S-75120 Uppsala, Sweden
³Oerlikon Balzers Coating AG, Iramali 18, LI-9496 Balzers, Principality of Liechtenstein

(Received 27 June 2014; accepted 25 August 2014; published online 5 September 2014)

Mnohem lepší shoda s experimentem než při substituci 1:1

Fázové přechody

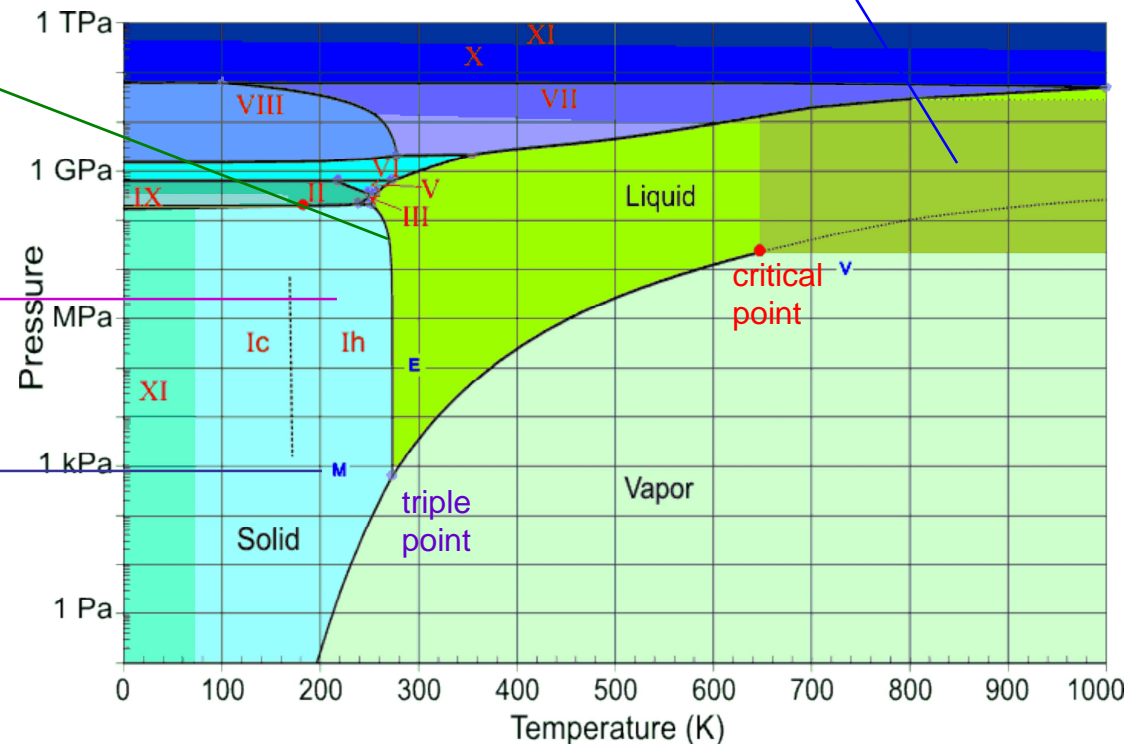
Nejprve středoškolský obrázek (fázový diagram H_2O).

Nad kritickým bodem je supercritical fluid (možnost obejít kritický bod a změnit fázi bez fázového přechodu)

Hranice solid-liquid
skloněna mírně doleva
kvůli anomálii vody
(kapitola 2)

Mnoho fází ledu
("náš" led je I_h)

M, E, V =
Mars, Earth, Venus

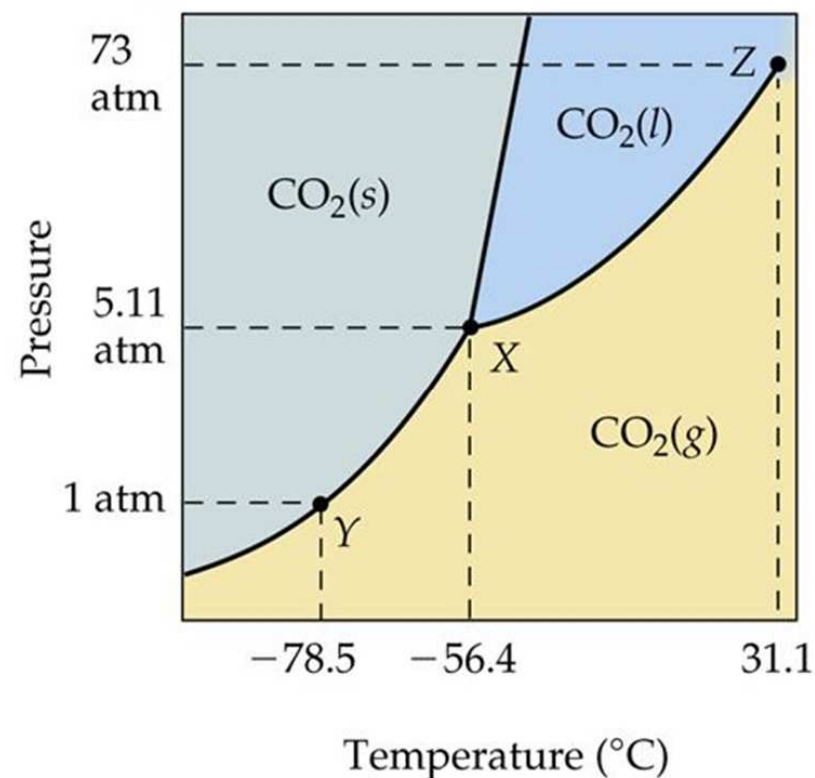
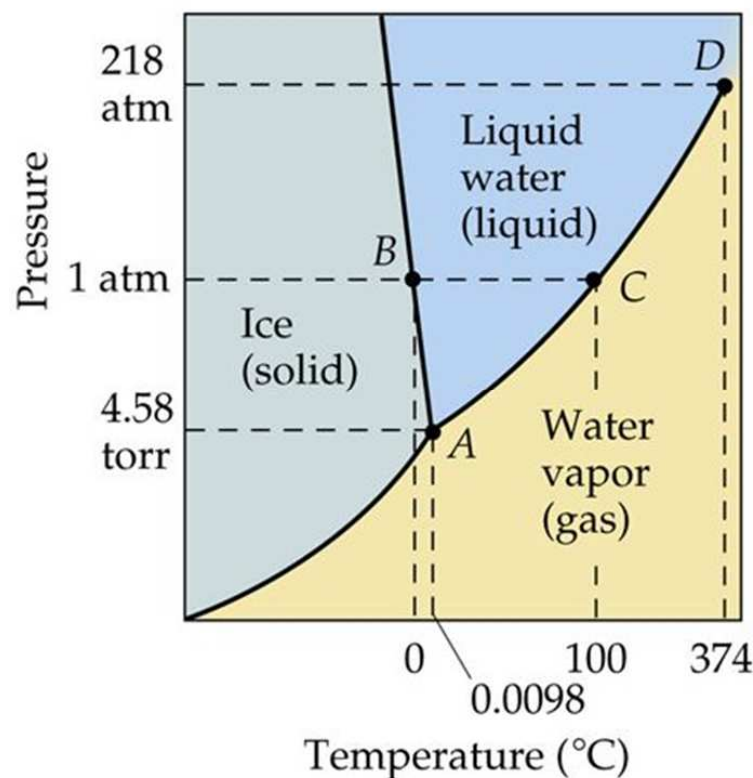


Fázové přechody

Hranice solid-liquid skloněna mírně doleva kvůli anomálii vody

S nelineární teplotní osou je to vidět lépe

CO₂ (žádné H vazby) má stejnou hranici skloněnou doprava



Fázové přechody

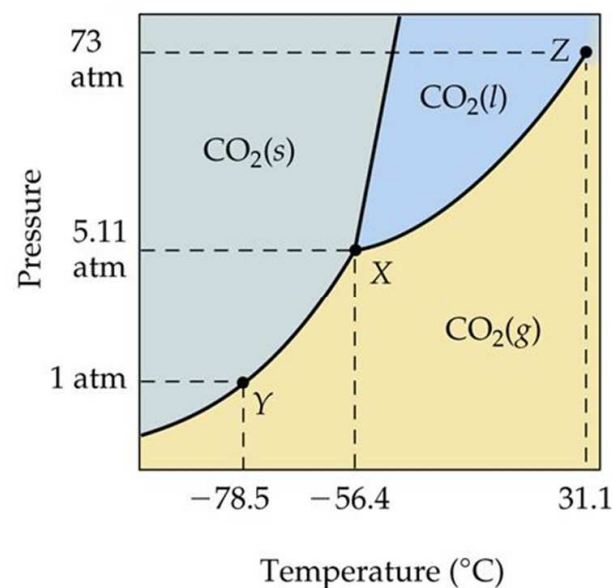
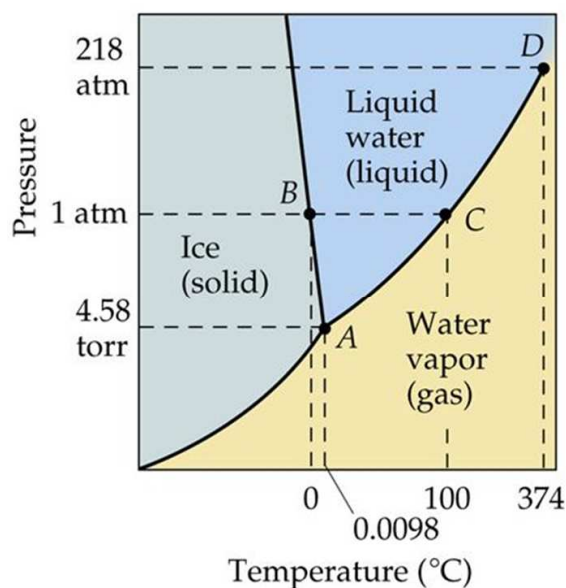
Clausius-Clapeyronova rovnice: v rovnováze fází 1 a 2 (tj. podél plných čar odpovídajících fázovým přechodům) platí

$$dG_1 = V_1 dp - S_1 dT = dG_2 = V_2 dp - S_2 dT$$

$$dp/dT = (S_2 - S_1)/(V_2 - V_1)$$

$dp/dT = L/T(V_2 - V_1)$ kde L je latentní teplo,

proto znaménko směrnice závisí na znaménku $(V_2 - V_1)$



Fázové přechody

Dělení z praktického hlediska

- změna skupenství (minulý slide; do fyziky kondenzované fáze to patří ale přece jen nám jde především o pevné látky)
- změna počtu fází (homogeneity): např. spinodální a binodální rozpad tuhého roztoku o 8-10 slidů výše
- změna atomární (krystalografické) struktury: např. fáze ledu o 2 slidy výše, ferit × austenit v případě železa, atd., atd., atd.
- změna elektronové struktury při zachování (téměř) stejné atomární struktury: uspořádání spinů při přechodu do jiného magnetického stavu, přechod do supravodivého stavu, atd.

Fázové přechody

Dělení z termodynamického hlediska:
přechod n -tého druhu vede na nespojitost n -té derivace volné energie F (za stálého objemu) / volné entalpie G (za stálého tlaku) podle nějaké stavové proměnné (jako je teplota nebo intenzita vnějšího magnetického pole)

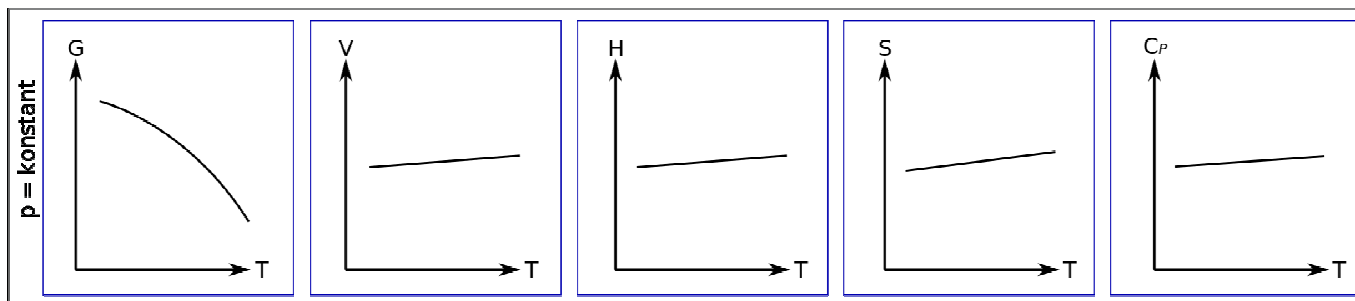
V praxi hlavně $n = 1$ nebo 2

- Přechody 1. druhu: nespojitá je již 1. derivace $\partial G / \partial T$
- Přechody 2. druhu: nespojitá je až 2. derivace $\partial^2 G / \partial T^2$

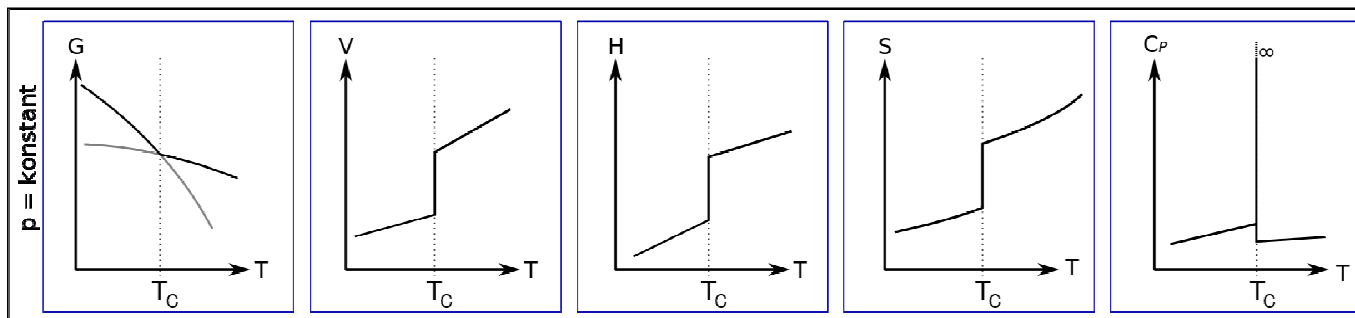
Fázové přechody

- Přechody 1. druhu: nespojitá je již 1. derivace $\partial G/\partial T$
- Přechody 2. druhu: nespojitá je až 2. derivace $\partial^2 G/\partial T^2$

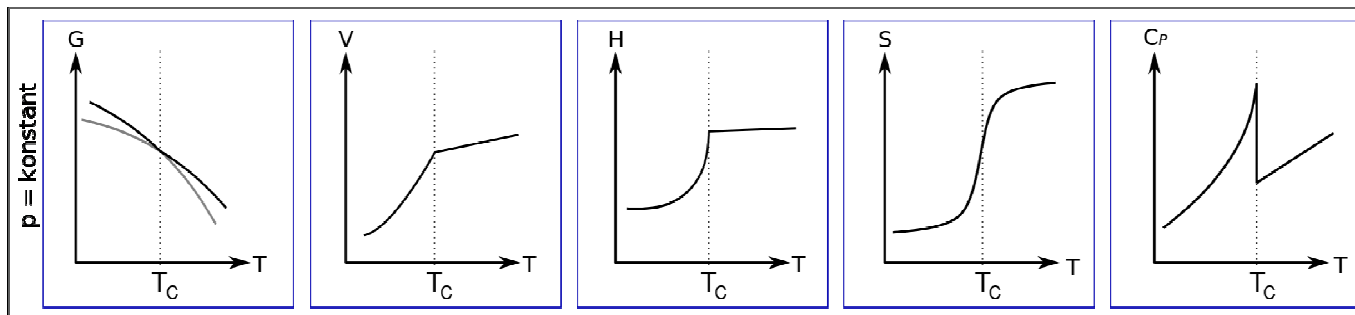
žádný přechod



přechod 1. druhu



přechod 2. druhu



Přechody 1. druhu

Nespojitá je již 1. derivace $G = H - TS$: $\Delta \left[\frac{\partial^1(G)}{\partial(T)^1} \right]_P = \frac{\Delta H}{T_C} = -\Delta S \neq 0$



Existuje nenulové latentní teplo ΔH

K celé změně může dojít za jediné teploty, ale nikoliv okamžitě: rychlost přenosu tepla je konečná, proto během fázového přechodu existují obě fáze vedle sebe

Ke změně dojít nemusí (existují metastabilní fáze)

Tepelná kapacita jde k nekonečnu (předávání ΔH za stálé T)

Například změna skupenství, ale i jiné fázové přechody

Přechody 2. druhu

Nespojitá je až 2. derivace $G = H - TS$: $\Delta \left[\frac{\partial^2(G)}{\partial(T)^2} \right]_P = \frac{1}{T_C} \Delta \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta C_P}{T_C} \neq 0$



Latentní teplo je nulové

Změny v závislosti na teplotě jsou plynulé ("continuous phase transitions"), ale na každé z těchto teplot okamžité.

Není nic jako metastabilní fáze

Tepelná kapacita se mění skokem ($\Delta C_p \neq 0$), ale je konečná

Například změna magnetizace (podrobnosti v příští kapitole 14): samotná magnetizace je spojitá, ale susceptibilita $\chi = \partial M / \partial H = (-1/\mu_0 V) \cdot \partial^2 F(H, T) / \partial H^2$ je nespojitá

Fázový přechod vařící vody ve sních

Vařící voda vyhozená do suchého vzduchu se rychle vypařuje, a za velkého mrazu ($\approx -25\text{ }^{\circ}\text{C}$) se před dopadem na zem stihne přeměnit na sních (viz mnoho videí na Youtube)



14) Magnetismus

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Připomenutí veličin



Oblast Magnesia v Řecku:
sídlo kmene Magnetů, naleziště
magnetických nerostů, a rodiště
mytologického (~900 BC) pastýře
Magneta který je prý objevil

Magnetes

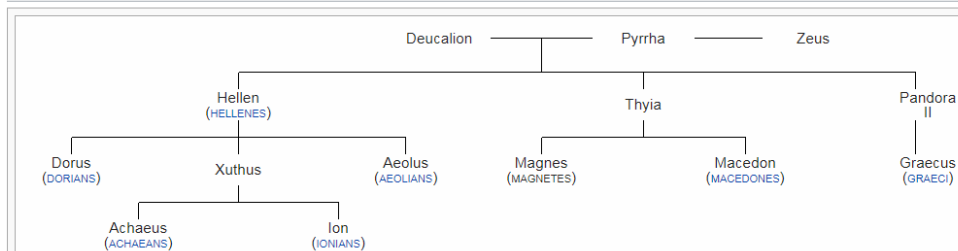
From Wikipedia, the free encyclopedia

The **Magnetes** (Greek: Μάγνητες) were an [ancient Greek](#) tribe. In book 2 of the *Iliad* [Homer](#) includes them in the Greek Army that is besieging [Troy](#), and identifies their homeland in [Thessaly](#), in part of what is still known as [Magnesia](#).^[1] They later also contributed to the [Greek colonisation](#) by founding two prosperous cities in Western [Anatolia](#), [Magnesia on the Maeander](#) and [Magnesia ad Sipylum](#).

Mythology [[edit](#)]

According to the [Hesiodic *Catalogue of Women*](#) (fr. 7), [Thyia](#), a daughter of [Deucalion](#), lay with [Zeus](#) and bore two sons: [Magnes](#) and [Makednos](#), the eponyms of the [Magnetes](#) and [Macedones](#), respectively. Within Thyia's extended family in the *Catalogue* are found the progenitors of several of the other early [Greek tribes](#). Her sister [Pandora II](#) (named after her grandmother, the famous [Pandora](#)) bore [Graecus](#) (also to [Zeus](#)). And their brother [Hellen](#), along with his three sons [Dorus](#), [Xuthus](#) (with his sons [Ion](#) and [Achaëus](#)) and [Aeolus](#), filled out the set of progenitors of the ancient tribes that formed the [Greek/Hellenic](#) nation.

Family tree [[edit](#)]



The genealogical relation between the early Greek tribes within the family of Deucalion.^[2]

Připomenutí veličin

Obecně $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}$

\mathbf{B} magnetická indukce [T],

μ_0 permeabilita vakua [H/m]

\mathbf{H} intenzita magnetického pole [A/m]

\mathbf{M} magnetizace [A/m]

Pro slabá pole předpokládáme lineární magnetika

$\Rightarrow \mathbf{M}$ je rovnoběžné s \mathbf{H} , $\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}$ kde χ není tenzor ale skalár

$\Rightarrow \mathbf{B} = \mu \mathbf{H} = \mu_0 \mu_r \mathbf{H} = \mu_0 (1 + \chi) \mathbf{H}$

$\Rightarrow \chi = M/H$, popř. $\chi = \partial M / \partial H$ nebo $\chi = \mu_0 \partial M / \partial B_0$
(pro malé χ jsou vzorce ekvivalentní, pozor na feromagnetika)

μ permeabilita prostředí [H/m]

μ_r relativní permeabilita prostředí [-]

χ susceptibilita [-]

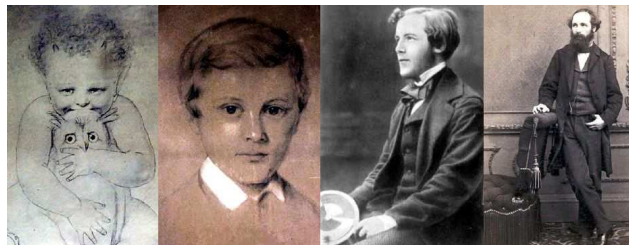
pole vně materiálu $B_0 = \mu_0 H$
(i když pro zmíněné malé χ je to jedno: $\chi/[1+\chi] \approx \chi$)

Připomenutí Maxwellových rovnic

Name	E and B	E, B, D, and H
Coulomb's law of electrostatics, or Gauss's Law:	$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$
Absence of magnetic monopoles:	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$
Faraday's Law of Induction:	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
Ampère's Law, or the Biot-Savart Law, plus displacement current:	$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$

Důsledek Maxwellových rovnic:

- při absenci magnetických monopolů a
 - ve fixním elektrickém poli
- je jediným zdrojem magnetického pole (magnetických momentů)
- elektrický proud, tj. **pohyb elektrických nábojů**



Připomenutí Maxwellových rovnic

Proč právě písmenka E , B , D , H , ... ?

Připomenutí Maxwellových rovnic

Proč právě písmenka E , B , D , H , ... ?

Maxwell si potřebné veličiny prostě označil podle abecedy

Vector potential	A
Magnetic induction	B
Total electric current	C
Electric displacement	D
Electromotive force	E
Mechanical force	F
Velocity at a point	G
Magnetic force	H

(mezitím C a G opuštěny a některé veličiny přejmenovány)

Magnetický moment

S jednotlivými elektrony & atomy jsou asociované magnetické momenty \mathbf{m} , magnetizace materiálu odpovídá jejich hustotě:

$$\mathbf{M} = d\mathbf{m} / dV$$

Mechanický moment M_{mech} (nezaměnit s magnetizací M) dvojice sil ve vnějším poli B_0 (nezaměnit s polem B uvnitř materiálu)

$$\mathbf{M}_{\text{mech}} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0$$

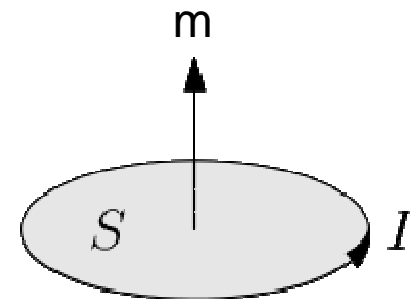
Odsud (integrací přes úhel) energie

$$\Delta E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0$$

Pro proudovou smyčku lze odvodit

$$\mathbf{m} = I \cdot \mathbf{S}$$

(někdy se jako definice \mathbf{m} uvádí rovnou tohle)



Magnetický moment

S jednotlivými elektrony & atomy jsou asociované magnetické momenty \mathbf{m} , magnetizace materiálu odpovídá jejich hustotě:

$$\mathbf{M} = d\mathbf{m} / dV$$

Mechanický moment M_{mech} (nezaměnit s magnetizací M) dvojice sil ve vnějším poli B_0 (nezaměnit s polem B uvnitř materiálu)

$$\mathbf{M}_{\text{mech}} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}_0$$

Odsud (integrací přes úhel) energie

$$\Delta E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0$$

pro celý materiál $E = -V \cdot \mathbf{M} \cdot \mathbf{B}_0 = -V \cdot \mathbf{M} \cdot \mu_0 \cdot \mathbf{H}$,

vzorce o 5 slidů výše ($\chi = \partial M / \partial H$, atd.) lze proto doplnit o

$$\chi = (-1/\mu_0 V) \cdot \partial^2 E(H) / \partial H^2, \text{ nebo ještě lépe (za nenulové teploty)}$$

$$\chi = (-1/\mu_0 V) \cdot \partial^2 F(H, T) / \partial H^2$$

Magnetismus pevných látek je kvantové povahy

Bohr-van Leeuwen theorem:

Magnetické pole nekoná práci ($\mathbf{v} \times \mathbf{B}$ kolmý na \mathbf{v}), změna vnějšího pole proto nezmění stav materiálu odpovídající minimální energii
 \Rightarrow nezmění rozložení rychlostí částic v materiálu, atd.



Pokud je v (nerotujícím) materiálu **celkový** elektrický proud (\Rightarrow magnetický moment) nulový před zapnutím vnějšího magnetického pole, zůstane nulový i po jeho zapnutí ($\chi = 0$).

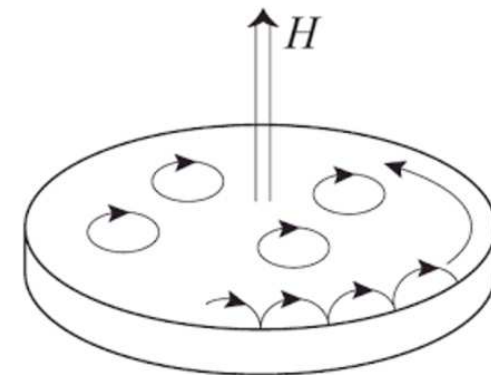
Magnetismus pevných látek je kvantové povahy

Bohr-van Leeuwen theorem:

Z jiného hlediska: elektrony v magnetickém poli sice krouží s frekvencí f , ale

- vnitřní proudy (\Rightarrow diamag. moment, ilustrativně $dm = -e.f.dS$) jsou přesně vykompenzovány
- obvodovým proudem plynoucím z neuzavřených orbit na okraji (\Rightarrow paramag. moment v opačném směru, ilustrativně $m = e.f.S$)

proto opět $\chi = 0$



Zdroj magnetismu v pevných látkách

Jak uvedeno o 4 slidy výše: zdrojem magnetických momentů je **pohyb elektrických nábojů**

Pohyby nábojů připadající v úvahu v mikrosvětě jsou

- obíhání elektronů kolem jádra atomu
- rotace elektronů, tj. spin
- rotace jádra atomu: zanedbáme

Obíhání elektronu kolem jádra atomu (částicový pohled):

$$\mathbf{m} = I \cdot \mathbf{S} = -e \cdot f \cdot \pi r^2 = -e \cdot (v/2\pi r) \cdot \pi r^2 = -(e/2m_e) \cdot (m_e v r) = -(\mathbf{e}/2\mathbf{m}_e) \cdot \mathbf{L}$$

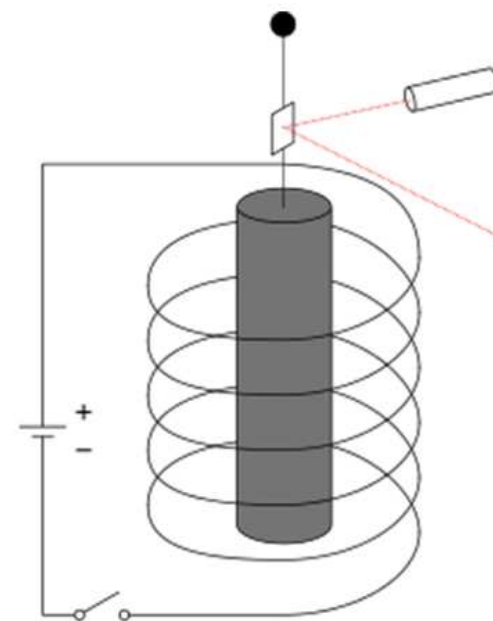
tj. mag. moment je nepřekvapivě úměrný momentu hybnosti

Typická hodnota momentu hybnosti v mikrosvětě je \hbar ,
typická hodnota mag. momentu je proto $\mu_B = e\hbar/2m_e$,
tzv. Bohrov magneton

Experimenty dokládající úměrnost mag. momentu a momentu hybnosti

Einsteinův - de Haasův efekt:

válec z feromagnetického materiálu se
po změně své magnetizace v důsledku
zákona zachování momentu hybnosti roztočí



Barnettův efekt:

opak výše uvedeného,
tj. magnetizace v důsledku roztočení

Vztah magnetického momentu a momentu hybnosti

Orbitální moment hybnosti $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ vede na (odvození výše)

$$m = -e/2m_e \cdot L$$

$$= \chi_L \cdot L$$

kde gyromagnetický poměr $\chi_L = -e/2m_e$

$$= -\mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

$$= -g_L \mu_B \sqrt{l(l+1)}$$

kde gyromagnetický poměr $g_L = 1$

Spinový moment hybnosti $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ vede na (bez odvození)

$$m = -e/m_e \cdot S$$

$$= \chi_S \cdot S$$

kde gyromagnetický poměr $\chi_S = -e/m_e$

$$= -2\mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

$$= -g_S \mu_B \sqrt{s(s+1)}$$

kde gyromagnetický poměr $g_S = 2$

Veličiny γ a g se obě nazývají gyromagnetický poměr (v druhém případě také g-faktor), do g se někdy zahrnuje i znaménko '-'

Vztah magnetického momentu a momentu hybnosti

Orbitální moment hybnosti $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ vede na
 $m = -g_L\mu_B\sqrt{l(l+1)}$ kde gyromagnetický poměr $g_L = 1$

Spinový moment hybnosti $S = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ vede na
 $m = -g_S\mu_B\sqrt{s(s+1)}$ kde gyromagnetický poměr $g_S = 2$

Přechod od elektronu (kvantová čísla j, l, s) k atomu
(kvantová čísla J, L, S , nezaměnit s momenty hybnosti $\mathbf{J}, \mathbf{L}, \mathbf{S}$):

Celkový moment hybnosti $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ vede na

$$m = -g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$$

kde g_J (Landého g-faktor) je nepřekvapivě mezi g_L a g_S

$$g_J = 1 + [\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2] / 2\mathbf{J}^2 = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1)$$

Vztah magnetického momentu a momentu hybnosti

Přechod od elektronu (kvantová čísla j, l, s) k atomu (kvantová čísla J, L, S , nezaměnit s momenty hybnosti $\mathbf{J}, \mathbf{L}, \mathbf{S}$):

Celkový moment hybnosti $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ vede na

$$m = -g_J \mu_B \sqrt{J(J+1)}$$

kde g_J (Landého g-faktor) je nepřekvapivě mezi g_L a g_S

$$g_J = 1 + [\mathbf{J}^2 + \mathbf{S}^2 - \mathbf{L}^2] / 2\mathbf{J}^2 = 1 + [J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)] / 2J(J+1)$$

Připomenutí Hundových pravidel:

- 1) maximalizace S
- 2) maximalizace L
- 3) $J = |L - S|$ pro nižší než poloviční obsazení nejvyšší slupky,
 $J = L + S$ pro nadpoloviční (pro přesně poloviční je $L = 0$)

Směr magnetického momentu

Orbitální moment hybnosti $L = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ vede na

$m = -g_L\mu_B\sqrt{l(l+1)}$ (amplituda)

$m_z = -g_L\mu_B m_l$ (průmět do směru **B**, např. osa z)

kde $m_l = -l, (-l+1), \dots, l$

(specifika kvantové mechaniky: průmět momentu hybnosti do libovolného směru je menší než jeho velikost ... no nic)

Obdobně pro spinový moment hybnosti

(S, g_S, m_S [pro elektron $\pm 1/2$, pro atom obecněji])

Obdobně pro celkový moment hybnosti

(J, g_J, m_J)

Magnetické jevy

Diamagnetismus: důsledek vlivu vnějšího pole na **trajektorie** nabitých částic, tj. elektronů (elektrony přispívají každý zvlášť, i v případě že jsou asociované s atomem jehož celkový $m = 0$)

tj. svým mechanismem se od níže uvedených jevů dost liší, ale protože také ovlivňuje χ tak se nazývá podobně

Paramagnetismus: důsledek vlivu vnějšího pole na **vektory magnetických momentů** atomů, pokud jsou nenulové a **neinteragují** spolu, a volných elektronů

Fero-/antifero-/ferimagnetismus: důsledek energetické preference **uspořádání magnetických momentů** atomů, pokud jsou nenulové a **interagují** spolu, i bez vnějšího pole

Magnetické jevy

Diamagnetismus: důsledek vlivu vnějšího pole na **trajektorie** nabitých částic, tj. elektronů (elektrony přispívají každý zvlášť, i v případě že jsou asociované s atomem jehož celkový $m = 0$)

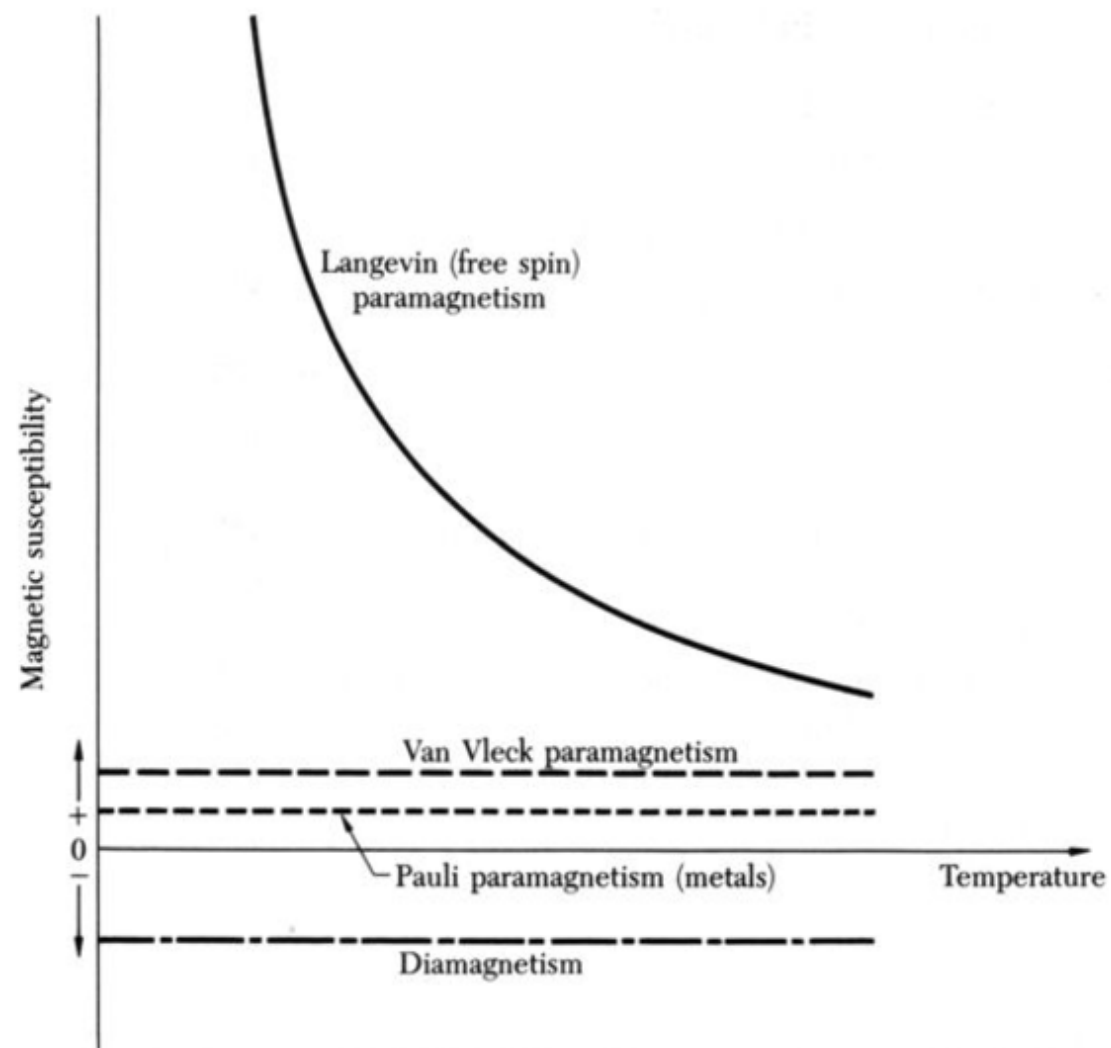
- příspěvek lokalizovaných elektronů (Langevin+Larmor)
- příspěvek volných elektronů (Landau)

Paramagnetismus: důsledek vlivu vnějšího pole na **vektory magnetických momentů** atomů, pokud jsou nenulové a neinteragují spolu, a volných elektronů

- příspěvek atomů (Langevin+Curie)
- příspěvek volných elektronů (Pauli)

Jde o magnetický moment atomu **po** vložení do mag. pole, tj. po případné excitaci způsobené magnetickým polem (van Vleck)

Magnetické jevy



Langevinův diamagnetismus

Lokalizované elektrony, kroužící kolem jader po kružnici o poloměru ρ (tj. nikoliv kovy)

První přístup: zapnutí magnetického pole vybudí tangenciální elektrické pole (Faradayův zákon) $E \cdot 2\pi\rho = -d/dt (B \cdot \pi\rho^2)$

elektrické pole působí na kroužící elektron momentem síly $-e \cdot E \cdot \rho = e \cdot \rho^2/2 \cdot dB/dt$

moment síly je roven rychlosti změny momentu hybnosti, tedy $dL/dt = e \cdot \rho^2/2 \cdot dB/dt$



$$\Delta L = e \cdot \rho^2/2 \cdot B$$

o 7 slidů výše $m = -e/2m_e \cdot L$, proto

$$\Delta m = -e/2m_e \cdot \Delta L = -e^2 \rho^2 B / 4m_e$$

Langevinův diamagnetismus

Lokalizované elektrony, kroužící kolem jader po kružnici o poloměru ρ (tj. nikoliv kovy)

První přístup (minulý slide):

$$\Delta \mathbf{m} = -e/2m_e \cdot \Delta L = -\mathbf{e}^2 \rho^2 \mathbf{B} / 4m_e$$

Druhý přístup: vložení do magnetického pole \mathbf{B} vyvolá precesi úhlovou rychlostí $\omega = e\mathbf{B}/2m_e$ (Larmorův vzorec, bez odvození)



$$\Delta \mathbf{m} = \Delta I \cdot S = -e \cdot e\mathbf{B}/2m_e \cdot 1/2\pi \cdot \pi \rho^2 = (\text{opět}) -\mathbf{e}^2 \rho^2 \mathbf{B} / 4m_e$$

Langevinův diamagnetismus

Vzorec odvozený (dvěma způsoby) výše:

$$\Delta m = -e^2 \rho^2 B / 4m_e$$

$\rho^2 = x^2 + y^2$ je žádoucí nahradit střední hodnotou:

$$\Delta m = -e^2 \langle \rho^2 \rangle B / 4m_e$$

Pro sféricky symetrický atom je vhodné nahradit vzdálenost od osy z ($\rho^2 = x^2 + y^2$) vzdáleností od středu atomu ($r^2 = x^2 + y^2 + z^2$):

$$\Delta m = -e^2 \langle \rho^2 \rangle B / 4m_e = -e^2 \cdot 2/3 \langle r^2 \rangle B / 4m_e = -e^2 \langle r^2 \rangle B / 6m_e$$

Pro celý materiál (atomární hustota N , Z elektronů na atom):

$$M = -NZe^2 \langle r^2 \rangle B / 6m_e$$

$$\chi = -NZe^2 \langle r^2 \rangle \mu_0 / 6m_e$$

Langevinův diamagnetismus

Vzorce odvozené výše:

$$\Delta m = -e^2 \rho^2 B / 4m_e$$

$$M = -NZe^2 \langle r \rangle^2 B / 6m_e$$

$$\chi = -NZe^2 \langle r \rangle^2 \mu_0 / 6m_e$$

Odvození platí pro slabá pole (příspěvek k rychlosti kroužení elektronu kolem jádra je nízký oproti rychlosti s kterou elektron kroužil již před zapnutím B , atd.)

Odvození jsou klasická, ale speciálně v případě Langevinova diamagnetismu vedou kvantová odvození na stejný vzorec

Langevinův diamagnetismus

Jde o vzácný případ, kdy vlastnosti materiálu nezávisí převážně na valenčních elektronech, ale na **všech** elektronech (Z ve vzorci $\chi = -NZe^2\langle r \rangle^2\mu_0/6m_e$)



Není překvapivé, že **nejtěžší** \pm stabilní prvek, **bismut**, je zároveň **nejvíce diamagnetický**

(pyrolytic carbon, tj. modifikace grafitu, má vyšší χ pouze ve směru kolmo na grafitické roviny, nikoliv izotropně)

A standard periodic table of elements. The element Bismuth (Bi), with atomic number 83, is highlighted with a blue background. It is located in the p-block, specifically in the 6th period and 15th group.

Material	$\chi_v (\times 10^{-5} \text{ (SI units)})$
Superconductor	-10^5
Pyrolytic carbon	-40.9
Bismuth	-16.6
Mercury	-2.9
Silver	-2.6
Carbon (diamond)	-2.1
Lead	-1.8
Carbon (graphite)	-1.6
Copper	-1.0
Water	-0.91

tabulka z wikipedia

Landaův diamagnetismus

Příspěvek volných elektronů (kovy, popř. semimetals)

Jev je zjevně úměrný počtu volných elektronů, tj. hustotě stavů (na jednotku energie i jednotku objemu) na Fermiho mezi $g(E_F)$

Po odvození konstanty úměrnosti (zde přeskočíme)

$$\chi = -\mu_B^2 \mu_0 g(E_F)/3$$

případně alternativní tvary

$$\chi = -e^2 \mu_0 \sqrt{(2m_e E_F)/12\pi^2 m_e \hbar}$$

$$\chi = -e^2 \mu_0 k_F / 12\pi^2 m_e$$

Připomenutí vzorců pro el. plyn o hustotě N :

poloměr Fermiho koule $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$

Fermiho mez $E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m_e$

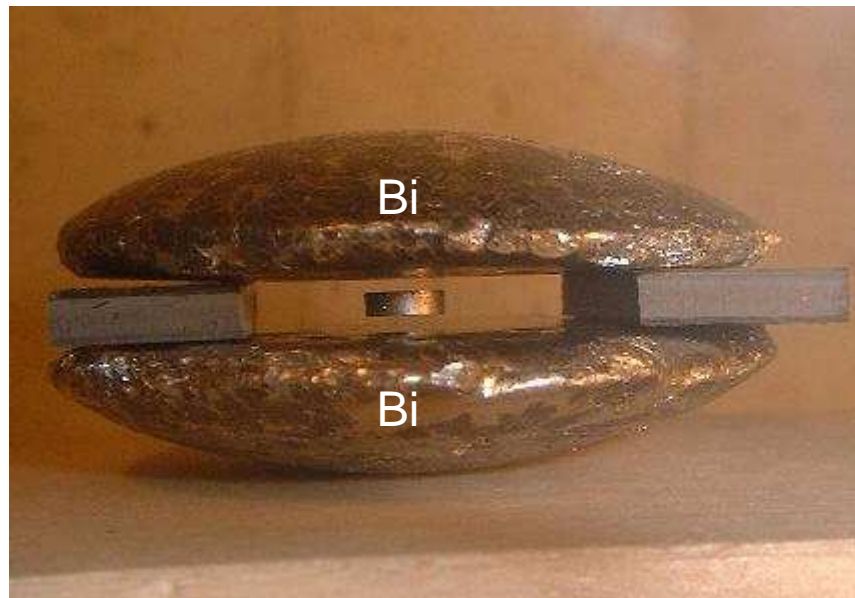
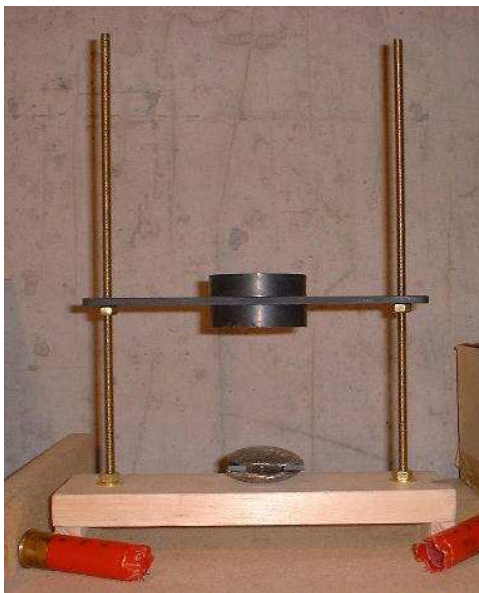
hustota stavů / V $g(\varepsilon) = 1/2\pi^2 \cdot (2m_e/\hbar^2)^{3/2} \cdot \sqrt{\varepsilon}$

Diamagnetismus - shrnutí

- Jde o jev zeslabující magnetické pole (\Leftrightarrow v nehomogenním B působí síla do míst nižšího B): viz záporné znaménko χ
- Jev existuje vždy, přispívají k němu všechny elektrony všech atomů
- Jev je slabý (zejména v porovnání s feromagnetismem)
- Jev je dominantní v materiálech kde je většina elektronů spárována, hodně slupek zcela zaplněno

Levitace

První možnost: levituje feromagnetikum (viz obrázek) nebo paramagnetikum (viz třeba videa s kapalným O_2 mezi póly magnetu). Nutná je prostorová stabilizace diamagnetickým materiálem, často na minulém slidu uvedený bismut.



z návodu na americkém serveru:

It can be obtained by taking bismuth shot from shotgun shells. They are a special kind that use bismuth shot instead of lead shot, to prevent lead poisoning to birds in hunting areas. ...

For obvious reasons, be sure to remove the bismuth shot from the shells before trying to melt it.

Levitace

Druhá možnost: levituje diamagnetikum, typicky něco obsahující převážně diamagnetickou H_2O ... třeba žába (viz obrázek). Všechny stěny silného (např. 16 T) dutého magnetu ji odpuzují, tj. zde není další stabilizace potřebná.



Langevinův paramagnetismus

Stáčení magnetických momentů jednotlivých atomů (pokud jsou nenulové, tj. ne ve všech materiálech) do směru vnějšího pole

Atom má nenulový mag. moment $m = -g_J\mu_B\sqrt{J(J+1)}$

Průmět do směru \mathbf{B} je $m_z = -g_J\mu_B m_J$ kde $m_J = -J, (-J+1), \dots, J$

Před zapnutím \mathbf{B} jsou kladné a záporné hodnoty m_J stejně pravděpodobné $\Rightarrow \langle m_z \rangle = 0$

Po zapnutí \mathbf{B} je pravděpodobnost jednotlivých stavů úměrná $\exp(-E/k_B T)$, kde $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$ (viz výše) $\Rightarrow \langle m_z \rangle \neq 0$

Langevinův paramagnetismus

Průmět do směru \mathbf{B} je $m_z = -g_J \mu_B m_J$ kde $m_J = -J, (-J+1), \dots, J$

Po zapnutí \mathbf{B} je pravděpodobnost jednotlivých stavů úměrná $e^{-E/k_B T}$, kde $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$ (viz výše) $\Rightarrow \langle m_z \rangle \neq 0$

ukázka pro $L=0$ a $S=J=0.5 \Rightarrow g_J=g_S=2, m_J=\pm 0.5$:

$$\langle m_z \rangle = [\mu_B e^{\mu_B B/k_B T} - \mu_B e^{-\mu_B B/k_B T}] / [e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}] = \mu_B \cdot \tanh(\mu_B B/k_B T)$$

$T = 300$ K: \tanh je 0.5 pro obrovské $B = 250$ T \Rightarrow můžeme předpokládat slabá pole $\Rightarrow \tanh(\mu_B B/k_B T) \cong \mu_B B/k_B T$

$$M \cong N \cdot \mu_B \cdot (\mu_B B/k_B T) = N \mu_B^2 B/k_B T$$

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 / k_B T$$

Langevinův paramagnetismus

ukázka pro $L=0$ a $S=J=0.5 \Rightarrow g_J=g_S=2, m_J=\pm 0.5$:

$$\langle m_z \rangle = [\mu_B e^{\mu_B B/k_B T} - \mu_B e^{-\mu_B B/k_B T}] / [e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}] = \mu_B \cdot \tanh(\mu_B B/k_B T)$$

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 / k_B T$$

obecná hodnota J :

$$\langle m_z \rangle = g_J J \mu_B \cdot \{ (2J+1)/2J \cdot \text{ctgh}[(2J+1)/2J \cdot x] - 1/2J \cdot \text{ctgh}(1/2J \cdot x) \}$$

Brillouinova funkce $B_J(x)$; $x = g_J J \mu_B B / k_B T$

opět aproximace pro slabá pole

(nízké x , tj. nízká magnetická energie oproti tepelné):

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 g_J^2 J(J+1) / 3 k_B T$$

(po dosazení $J=0.5$ a $g_J=2$
vyjde předchozí vzorec)

Langevinův paramagnetismus

ukázka pro $L=0$ a $S=J=0.5 \Rightarrow g_J=g_S=2, m_J=\pm 0.5$:

$$\langle m_z \rangle = [\mu_B e^{\mu_B B/k_B T} - \mu_B e^{-\mu_B B/k_B T}] / [e^{\mu_B B/k_B T} + e^{-\mu_B B/k_B T}] = \mu_B \cdot \tanh(\mu_B B/k_B T)$$

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 / k_B T$$

obecná hodnota J :

$$\langle m_z \rangle = g_J \mu_B \cdot \{ (2J+1)/2J \cdot \text{ctgh}[(2J+1)/2J \cdot x] - 1/2J \cdot \text{ctgh}(1/2J \cdot x) \}$$

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 g_J^2 J(J+1) / 3k_B T$$

klasická limita

přechod od sumy k integrálu, nebo dosazení $J \rightarrow \infty$ **před**
zjednodušením které předpokládalo nízký součin $J \cdot B$

$$\langle m_z \rangle = g_J \mu_B \cdot \{ \text{ctgh}[x] - 1/x \} \quad \text{kde opět } x = g_J \mu_B B / k_B T$$

pokud je x nízké (i přes vysoké J) tak dostaneme přechozí vzorec

$$\chi \cong N \mu_B^2 \mu_0 g_J^2 J^2 / 3k_B T \quad (J^2 \text{ místo } J(J+1) \text{ pro } J \rightarrow \infty \text{ nevadí})$$

Curieův zákon

Z výše uvedeného vzorce pro $\langle m_z \rangle$ (mj. $\langle m_z \rangle \sim B$!) jsme dostali

$$\chi = M\mu_0/B = N\langle m_z \rangle\mu_0/B \cong N\mu_B^2\mu_0 g_J^2 J(J+1)/3k_B T$$



Curieův zákon známý ve tvaru $\chi = C/T$

v.t. cvičení

příklad 12 (uspořádávání elektrických a magnetických momentů)

příklad 13 (chlazení pomocí demagnetizace paramagnetika)

Curieův - Weissův zákon

Z výše uvedeného vzorce pro $\langle m_z \rangle$ (mj. $\langle m_z \rangle \sim B$!) jsme dostali

$$\chi = M\mu_0/B = N\langle m_z \rangle\mu_0/B \cong N\mu_B^2\mu_0 g_J^2 J(J+1)/3k_B T$$



Curieův zákon známý ve tvaru $\chi = C/T$

Pokud atomy (jejich d-elektrony) interagují (nenulová výměnná energie), důsledkem je dodatečné **Weissovo pole** λM

(za nízkých teplot vede toto pole na uspořádání magnetických momentů - podrobnosti níže, nyní je řeč o paramagnetickém stavu stejných materiálů za vysokých teplot)

Curieův - Weissův zákon

Curieův zákon známý ve tvaru $\chi = C/T$

Pokud atomy (jejich d-elektrony) interagují (nenulová výměnná energie), důsledkem je dodatečné **Weissovo pole** λM



$$\begin{array}{lll} \langle m_z \rangle \sim B & \text{přejde na} & \langle m_z \rangle \sim B + \lambda M \\ M\mu_0/B = C/T & \text{přejde na} & M\mu_0/(B + \lambda M) = C/T \end{array}$$

$\chi = M\mu_0/B$ ovšem platí nadále, po vyjádření M a dosazení

$$\chi = C/(T - C\lambda/\mu_0)$$



Curieův - Weissův zákon

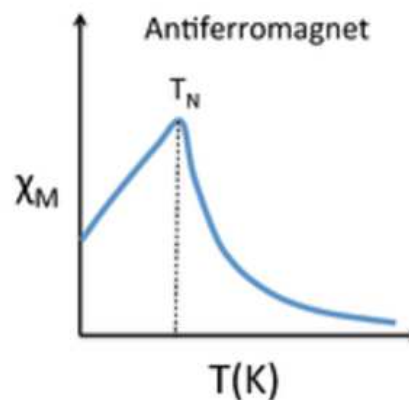
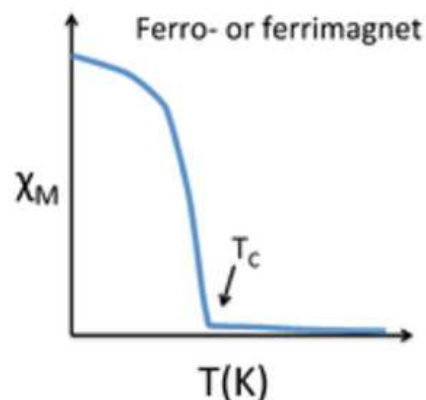
Curieův - Weissův zákon

$$\chi = C/(T - C\lambda/\mu_0)$$

Curieův - Weissův zákon, podle znaménka λ známý jako

$\chi = C/(T - T_C)$ (Curieova teplota T_C ,
kladná výměnná E , feromagnetika)

$\chi = C/(T + T_N)$ (Neelova teplota T_C ,
záporná výměnná E ; antiferomagnetika)



$T_{C(N)}$ nad kterou je materiál paramagnetický a T ze vzorce pro χ se neshodují úplně přesně, lze proto najít i tvar $\chi = C/(T - \Theta)$

Curieův zákon - orbital quenching

Po dosazení do $\chi = N\mu_B^2\mu_0 g_J^2 J(J+1)/3k_B T = C/T$ dostaneme

- dobrou shodu pro prvky mimo přechodové kovy
- **špatnou** shodu pro přechodové kovy a **reálné L**
- **dobrou** shodu pro přechodové kovy a **L=0**

Důvod: pro d-elektrony přechodových kovů je krystalové pole významější než spinorbitální interakce \Leftrightarrow vyřadí výše uvedené
3. Hundovo pravidlo platné pro izolovaný atom, nastaví $\langle L_z \rangle = 0$

Příklad pro iont Cu^{2+}

valenční konfigurace $3d^9$, $S = 0.5$, $L = 2$, $J = 2.5$

$$g_J \sqrt{J(J+1)} = 3.55$$

$$g_S \sqrt{S(S+1)} = 1.73$$

experiment : 1.83

Pauliho paramagnetismus

Reorientace magnetických momentů (\Leftrightarrow spinů)
volných elektronů do směru vnějšího pole

Připomenutí výše uvedeného:

- volný elektron má $m_z = -g_S\mu_B m_S$ kde $g_S = 2$ a $m_S = \pm 1/2$
- po zapnutí B se jeho energie změní o $E = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$
(klesne pro spiny orientované paralelně s polem a naopak)

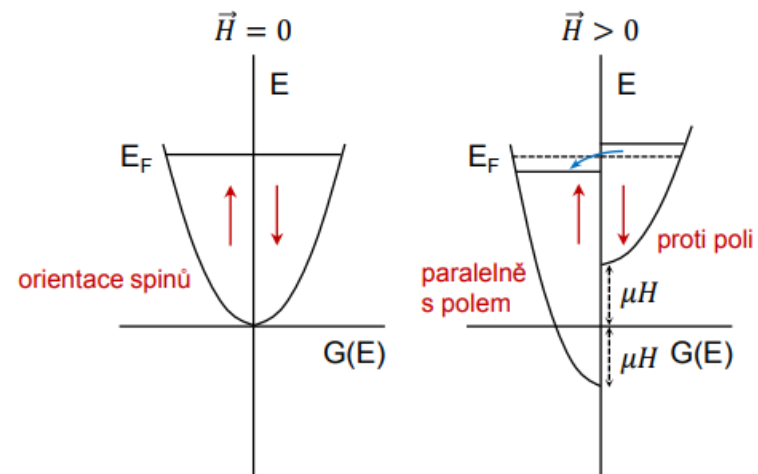
Fermiho mez mají obě orientace společnou \Rightarrow po zapnutí B
stoupne počet spinů orientovaných paralelně s polem a naopak

$$N\uparrow = N/2 \cdot [1 + \mu_B g(E_F) B]$$

$$N\downarrow = N/2 \cdot [1 - \mu_B g(E_F) B]$$

$$M = \mu_B (N\uparrow - N\downarrow) = \mu_B^2 g(E_F) B$$

$$\chi = \mu_B^2 \mu_0 g(E_F)$$



Paramagnetismus - shrnutí

- Jde o jev zesilující magnetické pole (\Leftrightarrow v nehomogenním B působí síla do míst vyššího B): viz kladné znaménko χ
- Jev neexistuje vždy, zejména platí že mag. momenty atomů se nemohou orientovat do směru B pokud jsou nulové
- Pokud (zejména Langevinův) paramagnetismus nastane, tak je za běžných teplot silnější než diamagnetismus (proto říkáme že materiály jsou - v součtu - paramagnetické)
- Pro (dominantní) Langevinův paramagnetismus, někdy i zjednodušeně pro paramagnetismus jako celek, platí Curieův zákon $\chi = C/T$, popř. Curieův-Weissův zákon $\chi = C/(T - T_C)$

Landaův diamagnetismus

×

Pauliho paramagnetismus

vliv na trajektorie volných elektronů (bez ohledu na spin):

$$\chi_{\text{Landaův_diamagnetismus}} = -\mu_B^2 \mu_0 g(E_F)/3 \quad (\text{o 15 slidů výše})$$

vliv na změnu spinu volných elektronů:

$$\chi_{\text{Pauliho_paramagnetismus}} = \mu_B^2 \mu_0 g(E_F) \quad (\text{o 2 slidy výše})$$

tj. $\chi_{\text{Pauliho_paramagnetismus}} = -3 \times \chi_{\text{Landaův_diamagnetismus}}$

po složení obou jevů je elektronový plyn paramagnetický

Landaův diamagnetismus

×

Pauliho paramagnetismus

tj. $\chi_{\text{Pauliho_paramagnetismus}} = -3 \times \chi_{\text{Landaův_diamagnetismus}}$

po složení obou jevů je elektronový plyn paramagnetický

To neznamena, že přítomnost elektronového plynu (tj. Pauliho paramagnetismu, bez ohledu na přítomnost Langevinova)
garantuje paramagnetismus vodivého materiálu jako celku.

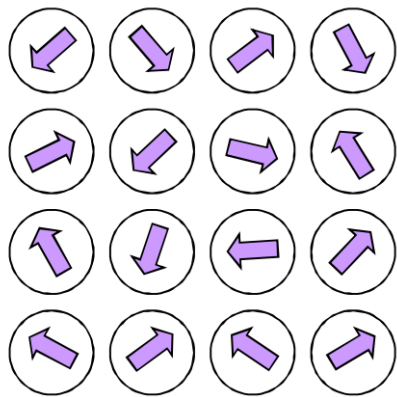
Např. Cu, Ag, Au jsou výborně vodivé, přesto diamagnetické:
k paramagnetismu (za nepřítomnosti Langevinova) přispívají
jen vodivostní elektrony (≈ 1 na atom), k diamagnetismu
přispívají všechny elektrony (29, 47, 79 na atom Cu, Ag, Au)

Ferromagnetismus

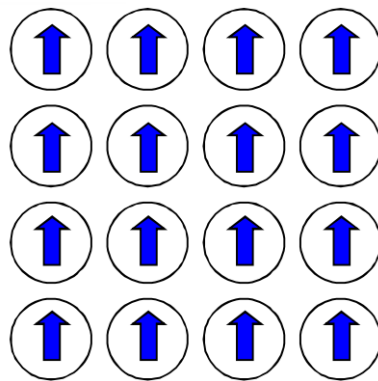
+ antiferromagnetismus, ferimagnetismus

Možná uspořádání sousedních magnetických momentů

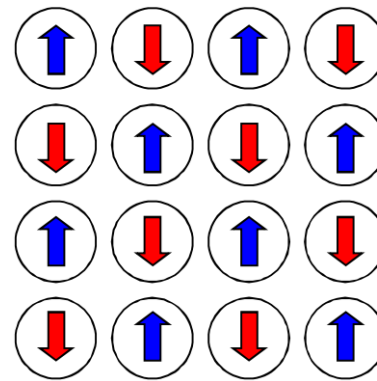
- shodným směrem: ferromagnetic
- opačným směrem, momenty v obou podmřížkách stejně velké: antiferromagnetic
- opačným směrem, momenty v obou podmřížkách různě velké: ferrimagnetic



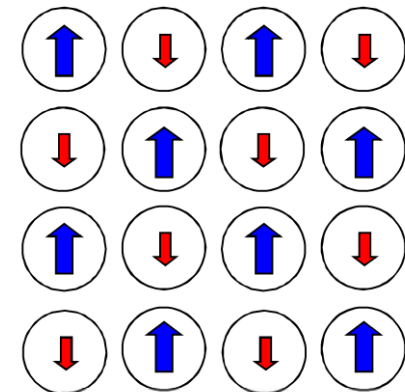
Paramagnetic



Ferromagnetic



Antiferromagnetic



Ferrimagnetic

Feromagnetismus

+ antiferomagnetismus, ferimagnetismus

Nejprve připomenutí Langevinova paramagnetismu:

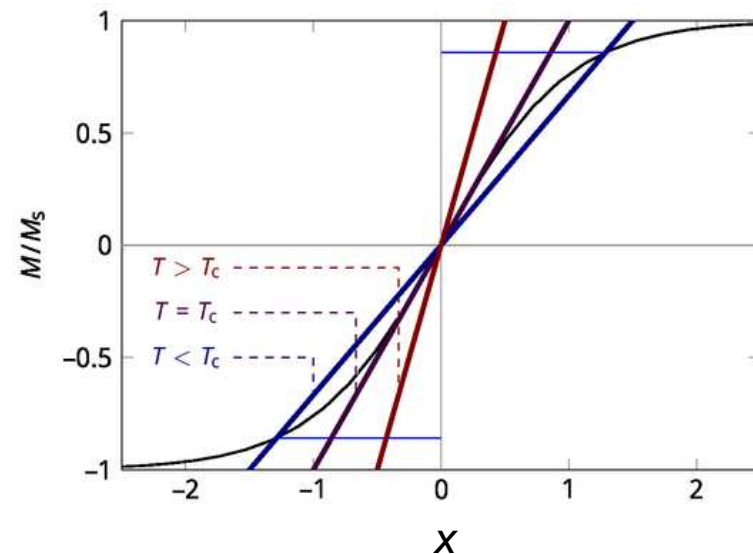
$$\langle m_z \rangle = g_J J \mu_B \cdot \left\{ \frac{(2J+1)}{2J} \operatorname{ctgh} \left[\frac{(2J+1)}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh} \left(\frac{1}{2J} x \right) \right\},$$
$$M/M_{\text{saturation}} = \frac{(2J+1)}{2J} \operatorname{ctgh} \left[\frac{(2J+1)}{2J} x \right] - \frac{1}{2J} \operatorname{ctgh} \left(\frac{1}{2J} x \right)$$

kde $x = g_J J \mu_B B / k_B T$

Weiss model: jak uvedeno výše, feromagnet lze popsat jako paramagnet (Langevin) s dodatečným vnitřním polem λM , tedy $x = g_J J \mu_B (B + \lambda M) / k_B T$

Brill. funkce a přímka představují 2 rovnice pro 2 neznámé M , x

Grafické řešení pro $B = 0$:
pro $T < T_C$ existuje i řešení s $M \neq 0$ (klesá s rostoucí T)

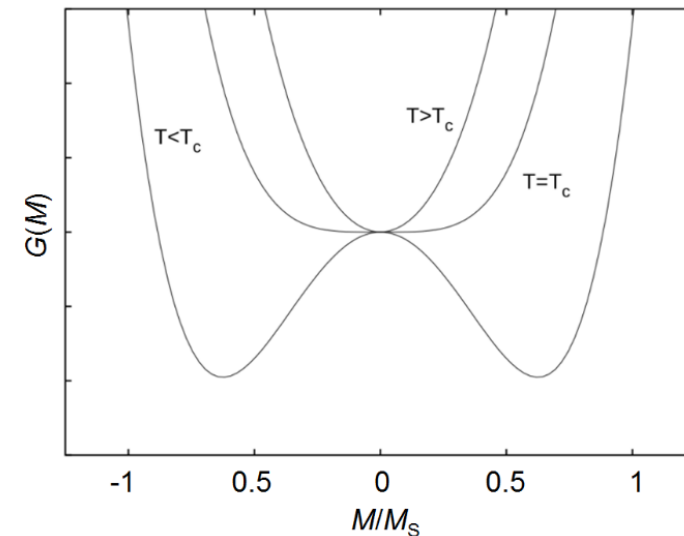
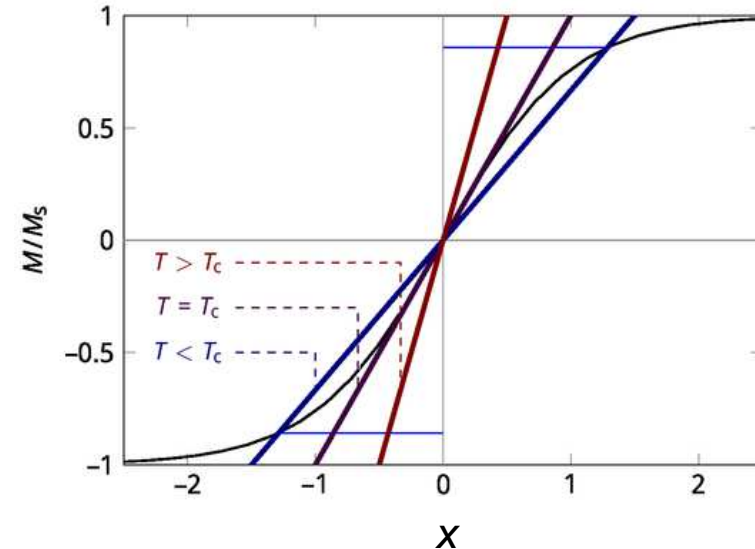


Feromagnetismus

+ antiferomagnetismus, ferimagnetismus

Grafické řešení pro $B = 0$:
pro $T < T_C$ existuje i řešení
s $M \neq 0$ (klesá s rostoucí T)

Nejen že řešení s $M \neq 0$
existuje, ale představuje
minimum volné entalpie
(zatímco stav $M = 0$ je pod T_C
metastabilní, na rozdíl od
přechodu 1. druhu tam
není ani lokální minimum)



v.t. cvičení
příklad 14 (feromagnetikum jako systém magnetických momentů)

Feromagnetismus (kdy nastane)

Minulý slide ukazuje, že uspořádání magnetických momentů může nastat. Uspořádání vydrží do tím vyšší vyšší teploty, čím vyšší je absolutní hodnota (Weissovy) výměnné energie.

Kdy je tato hodnota vysoká? Viz kapitola 2.

Pro nižší číslo řádky se orbitály tolik nepřekrývají \Rightarrow interagují jen slabě \Rightarrow elektrony nemusí skončit ve stejném kovelentním bonding orbitalu \Rightarrow mohou si vybrat spin \Rightarrow magnetismus.

1 IA 1A	2 IIA 2A																	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A																																																								
1 H Hydrogen 1.008																		5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180																																																								
3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012																	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305																	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078																	27 Fe Iron 55.845	28 Co Cobalt 58.933	29 Ni Nickel 58.693	30 Cu Copper 63.546	31 Zn Zinc 65.39	32 Ga Gallium 69.723	33 Ge Germanium 72.61	34 As Arsenic 74.922	35 Se Selenium 78.09	36 Br Bromine 79.904	37 Kr Krypton 83.80															
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948	19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.88	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.39	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.61	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.09	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.80	37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.905	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.411	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.71	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.29	55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.85	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.22	78 Pt Platinum 195.08	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.59	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon 222.018	87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [266]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [268]	110 Ds Darmstadtium [271]	111 Rg Roentgenium [272]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [284]	114 Fl Flerovium [289]	115 Uu Ununpentium [288]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [294]	118 Og Oganesson [294]
																																57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.24	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.50	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.257	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.04	71 Lu Lutetium 174.967	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium [262]																		

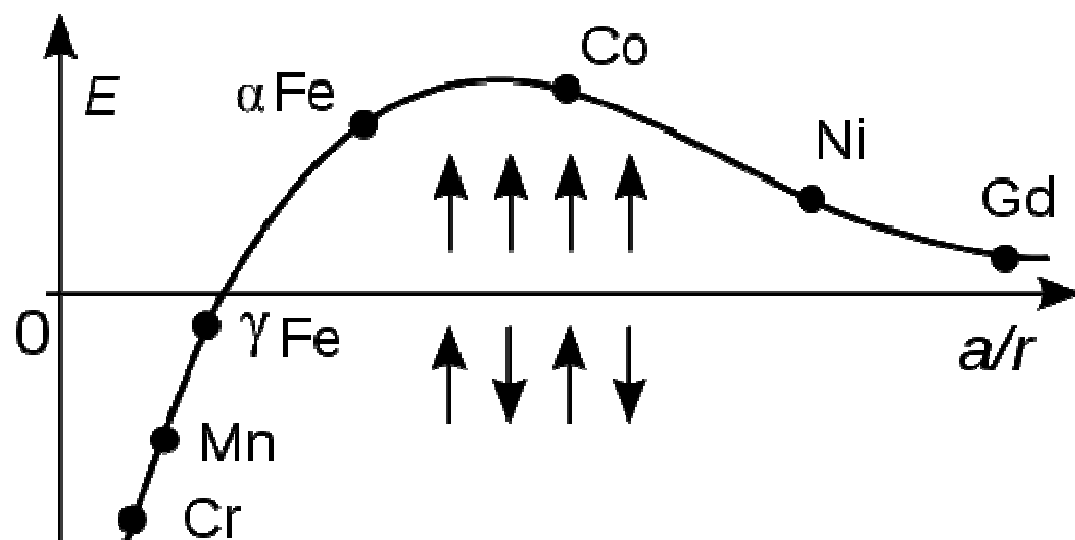
Cr, Mn, ... : antiferromagnetic
Fe, Co, Ni, ... : ferromagnetic

obr. z kapitoly 2

Feromagnetismus (kdy nastane)

Minulý slide ukazuje, že uspořádání magnetických momentů může nastat. Uspořádání vydrží do tím vyšší vyšší teploty, čím vyšší je absolutní hodnota (Weissovy) výměnné energie.

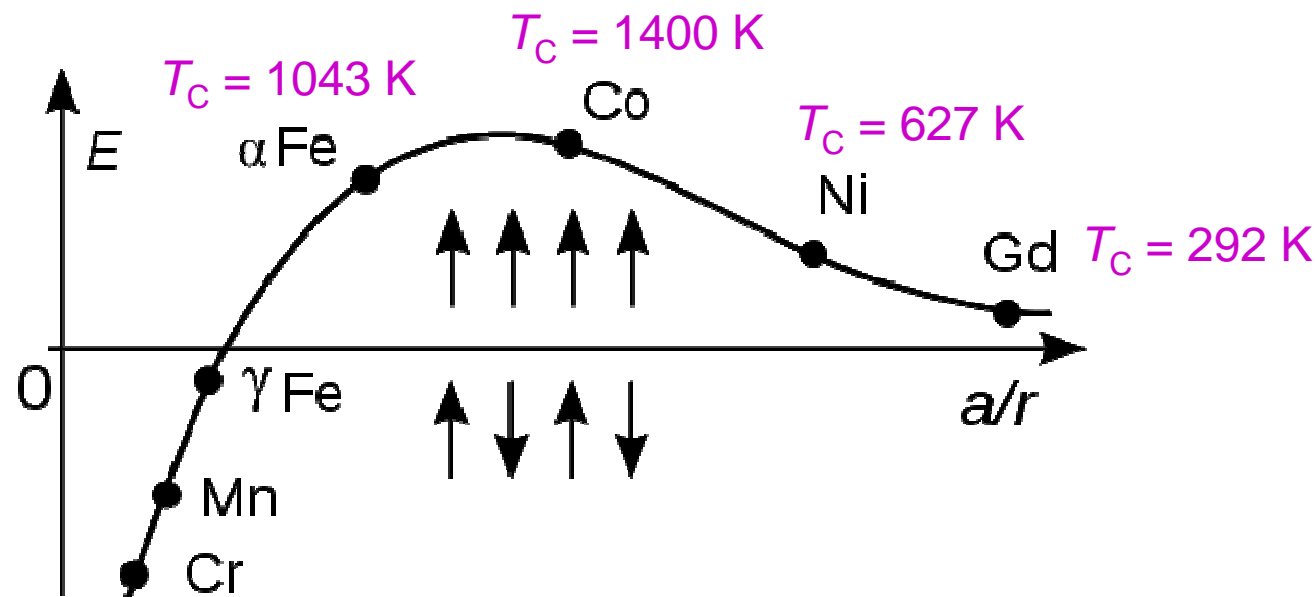
V rámci první řádky přechodových kovů: závislost výměnné energie na poměru vzdálenosti atomů (a) a poloměru 3d orbitalu (r) udává **Bethe-Slater curve** (fero/antiferomagnetické uspořádání pro kladnou/zápornou hodnotu výměnné energie)



Feromagnetismus (kdy nastane)

V rámci první řádky přechodových kovů: závislost výměnné energie na poměru vzdálenosti atomů (a) a poloměru 3d orbitalu (r) udává **Bethe-Slater curve** (fero/antiferomagnetické uspořádání pro kladnou/zápornou hodnotu výměnné energie)

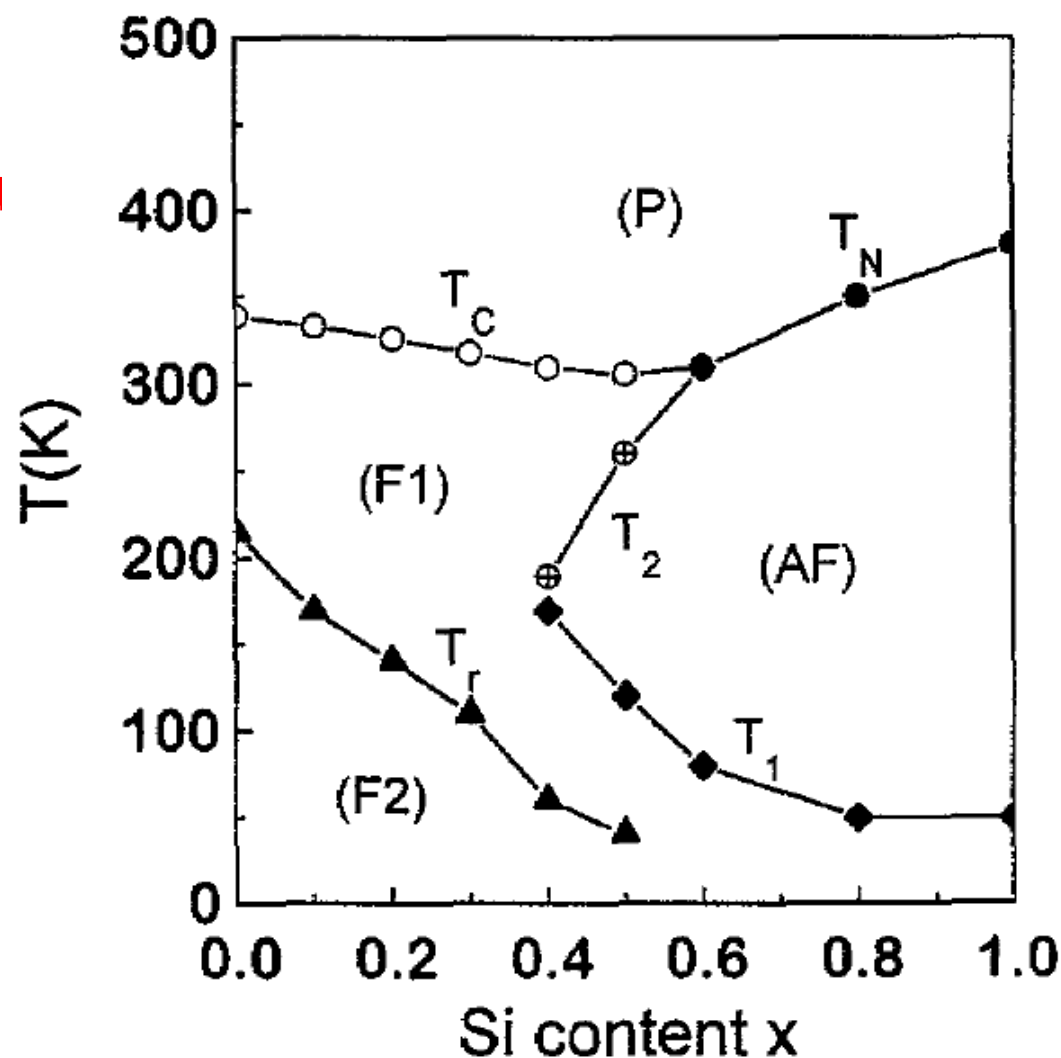
Monotónní závislost Curieovy teploty na E



Někdy to není tak jednoduché

V některých materiálech
se mag. uspořádání mění
s teplotou více než jednou

Často 2× (AF-F-P),
např. pro NdMn_2GeSi
(složení uprostřed
obrázku) dokonce
4× (F2-F1-AF-F1-P)



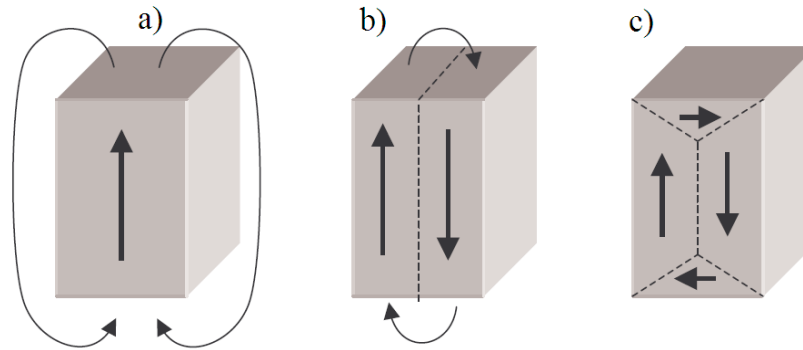
$\text{NdMn}_2(\text{Ge}_{1-x}\text{Si}_x)_2$

[Y. Wang et al, J. Alloy. Compd. 257, 19 (1997)]

Doménové uspořádání

Pokud spontánní uspořádání magnetických momentů začne ve více místech najednou, nemusí být jejich orientace ve všude stejná. Přinejmenším dva opačné směry podél stejné "easy axis" (viz níže). Vzniká **doménová struktura**

- energeticky nevýhodná z hlediska výměnné interakce
- energeticky výhodná díky ušetření energie na tvorbu pole mimo materiál (viz obrázek)

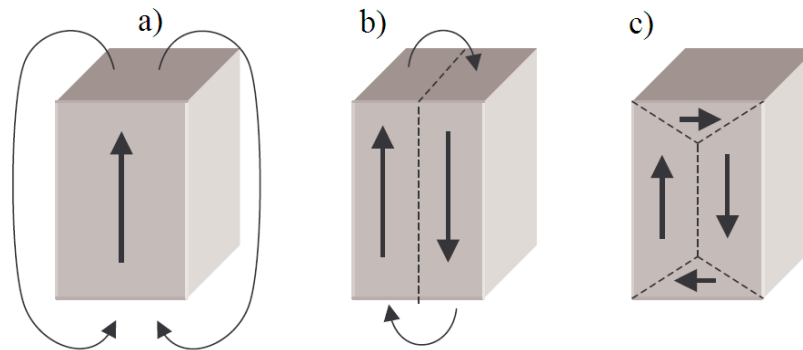


Existuje proto velikost domén která je energeticky nejvýhodnější. Reálná velikost domén v materiálu (závisí na magnetické, mechanické, tepelné historii) může být odlišná.

Doménové uspořádání

Pokud spontánní uspořádání magnetických momentů začne ve více místech najednou, nemusí být jejich orientace ve všude stejná. Vzniká doménová struktura.

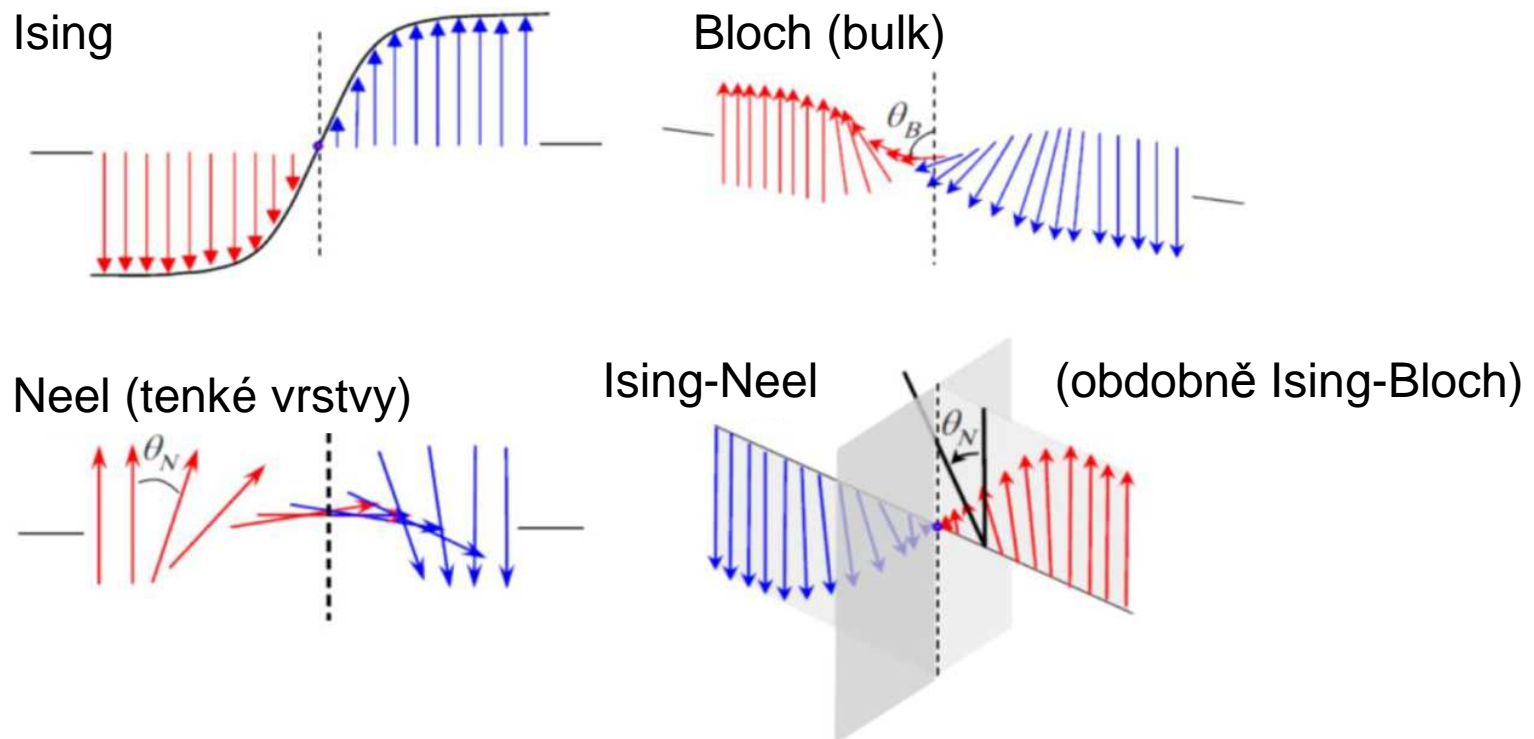
Zatímco jednotlivé domény mají (pod T_c) nenulovou mikroskopickou magnetizaci ukázanou o 6 slidů výše, makroskopická magnetizace může být nulová.



Doménové uspořádání

Pokud spontánní uspořádání magnetických momentů začne ve více místech najednou, nemusí být jejich orientace ve všude stejná. Vzniká doménová struktura.

Různá podoba hranic domén (mj. podle velikosti vzorku):



Magnetizační křivka monokrystalu

Spin-orbit coupling (o dalších jevech nemluvě) \Rightarrow citlivost spinu na tvar orbitalů \Rightarrow citlivost spinu na jeho orientaci v krystalu \Rightarrow magnetické vlastnosti krystalických materiálů jsou anizotropní. Mag. je snadná podél **easy axis**, obtížná podél **hard axis**.

Při magnetizaci se spiny

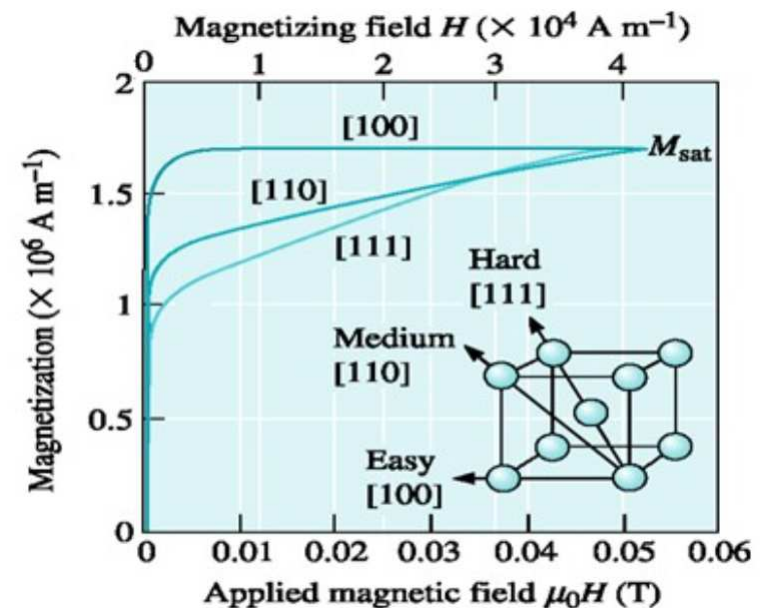
- 1) nejprve uspořádají podél takové easy axis, která je s vnějším polem relativně nejvíce rovnoběžná (růst domén této orientace a zmenšování ostatních; stačí i slabé vnější pole),
- 2) teprve poté se spiny (domény) pootočí z přibližně správného do přesně správného směru (na to je nutné silné vnější pole)

bcc Fe: easy axis [100], hard axis [111]
fcc Ni: easy axis [111], hard axis [100]
hcp Co: easy axis [0001], hard axis [10-10]

Magnetizační křivka monokrystalu

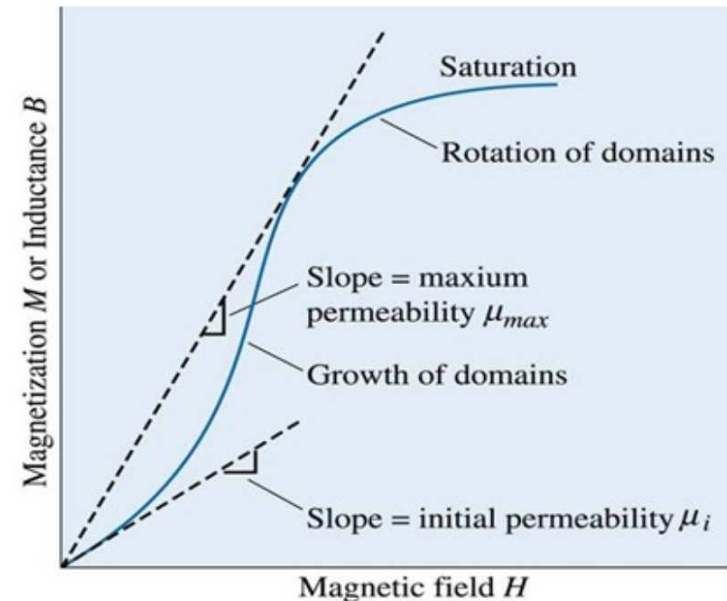
bcc Fe: easy axis [100], hard axis [111] - viz obrázek
(α -Fe, ferit: do 912 °C, z toho do 770 °C feromagnet)

- [100] (easy axis): magnetizace způsobená nízkým vnějším polem téměř odpovídá finální magnetizaci
- [110]: magnetizace (do směru [100]) způsobená nízkým vnějším polem dobře odpovídá finální / $\sqrt{2}$
- [111]: magnetizace (do směru [100]) způsobená nízkým vnějším polem dobře odpovídá finální / $\sqrt{3}$



Mag. křivka reálného materiálu

- 1) Úvodní část křivky (velmi slabá pole) je lineární a vratná (hranice domén se zarazí o první defekt - viz níže)
- 2) Prostřední rychlejší-než-lineární část (Raleigh law $M \sim H^2$) reprezentuje růst "přibližně správně" orientovaných domén. Materiál obsahuje hranice zrn, dislokace, nečistoty, atd. Při posouvání doménových hranic je na jejich překonání potřebná energie, toto překonání je tedy nevratné.
- 3) Poslední pomalejší-než-lineární část reprezentuje pootočení domén do správného směru

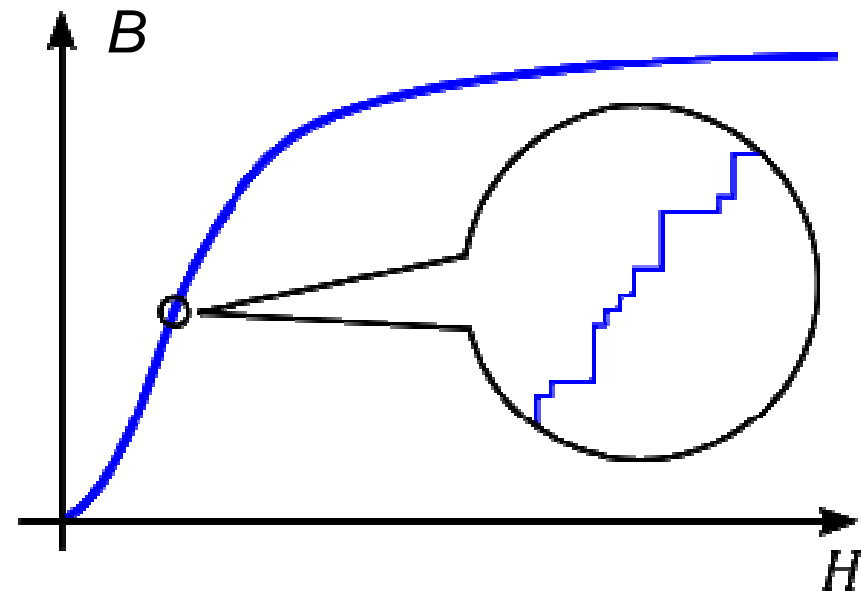


Mag. křivka reálného materiálu

- 2) Prostřední rychlejší-než-lineární část (Raleigh law $M \sim H^2$) reprezentuje růst "přibližně správně" orientovaných domén. Materiál obsahuje hranice zrn, dislokace, nečistoty, atd. Při posouvání doménových hranic je na jejich překonání potřebná energie, toto překonání je tedy nevratné.

Překonávání individuálních defektů znamená, že tato část probíhá ve skutečnosti ve skocích - viz obrázek.

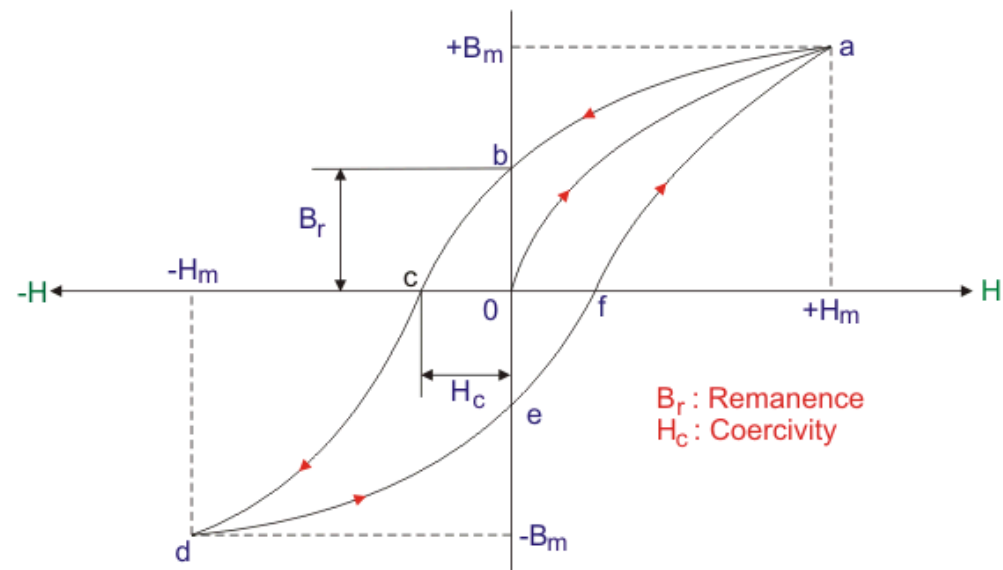
Překonávání individuálních defektů lze registrovat jako praskání (Barkhausen effect).



Hysterezní křivka

Tvorba, posun a zánik doménových hranic je pro různé materiály různě náročný. To určuje, jak snadno se doménová struktura mění s vnějším polem. Formalizováno pomocí veličin

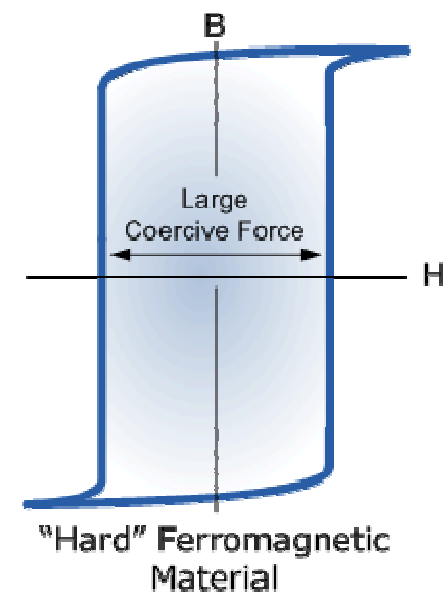
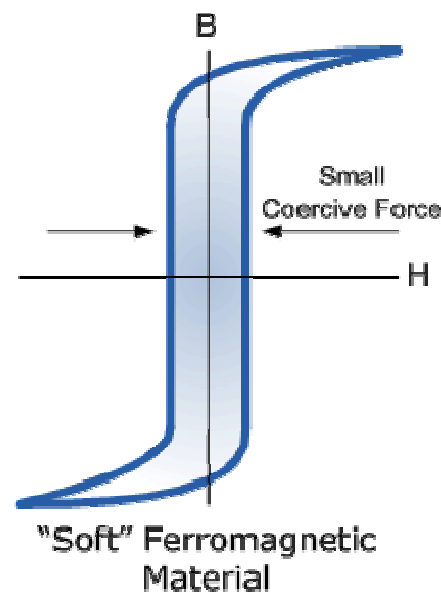
- B_r (remanentní / reziduální magnetizace po vypnutí vnějšího pole), popř. poměr B_r a saturační hodnoty B_m
- H_c (koercitivní pole, nutné pro eliminaci magnetizace v opačném směru), popř. poměr H_c a pole H_m vedoucího na saturaci



Hysterezní křivka

Tvorba, posun a zánik doménových hranic je pro různé materiály různě náročný. To určuje, jak snadno se doménová struktura mění s vnějším polem. Dělení feromagnetů na

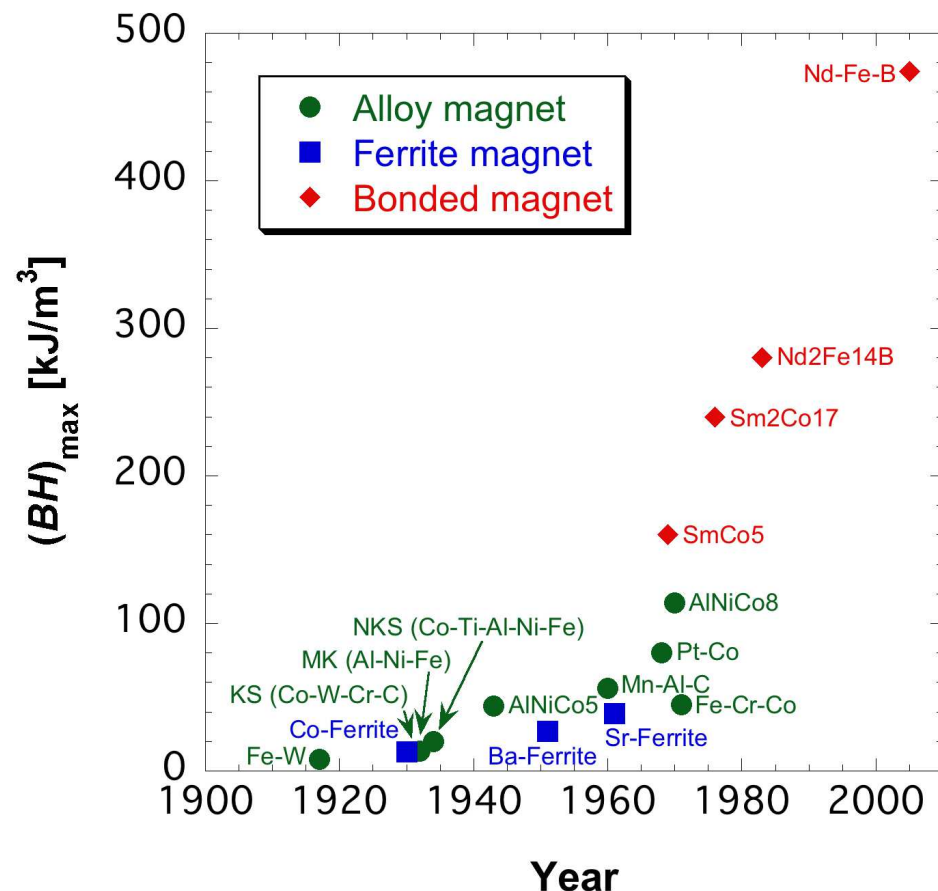
- Měkké (nízká H_C):
např. jádra transformátorů
- Tvrdé (vysoká H_C):
např. magnetické paměti



Hysterezní křivka

Tvorba, posun a zánik doménových hranic je pro různé materiály různě náročný. To určuje, jak snadno se doménová struktura mění s vnějším polem. Dělení feromagnetů na

- Měkké (nízká H_C):
např. jádra transformátorů
- Tvrdé (vysoká H_C):
např. magnetické paměti



Feromagnetismus - shrnutí

- Jde o jev výrazně (o několik řádů) zesilující magnetické pole (např. pro 99.8% Fe $\chi = 5\,000$, pro 99.95% Fe $\chi = 200\,000$)
- Lze popsat jako paramagnetismus s dodatečným vnitřním Weissovým polem
- Trvá do Curieovy (fero-, feri-), resp. Neelovy (antifero-) teploty, nad ní paramagnetismus
- Doménová struktura (kompromis mezi energií výměnné interakce a energií na tvorbu pole mimo materiál)
- Hysterezní křivka (úzká/široká pro měkké/tvrde feromagnety)

15) Supravodivost

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

Speciální oblasti

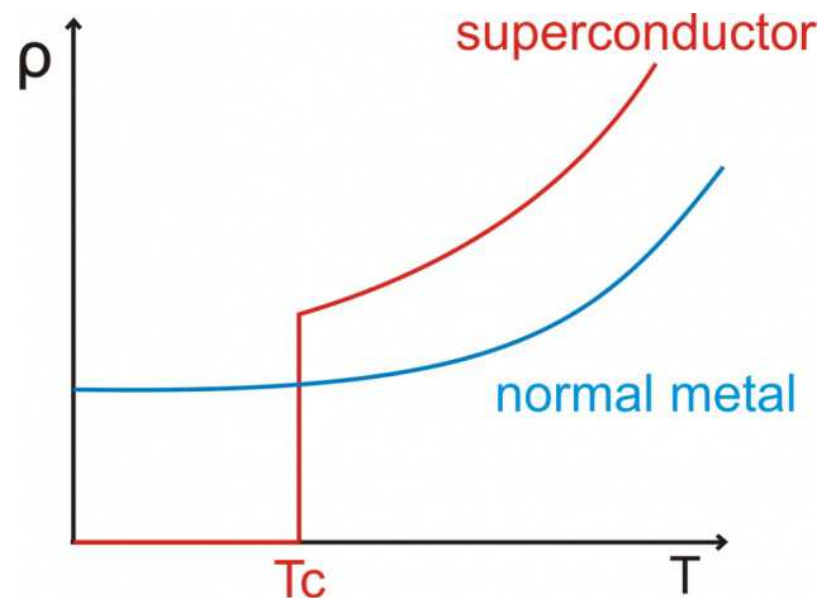
- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Supravodivost - čím se projevuje

Supravodivý stav některých materiálů pod kritickou teplotou (T_c)

⇒ elektrický odpor skokem klesne na nulu (nikoliv pouze k nule)
ověřeno s chybou $<10^{-25} \Omega\text{m} \Leftrightarrow \text{decay time} >100\,000 \text{ let}$

⇒ relativní permeabilita skokem klesne na nulu
(nikoliv pouze lehce pod 1 jako u běžných diamagnetik),
tj. materiál se stane ideálním diamagnetikem,
vypudí ze sebe magnetické pole
(Meissnerův - Ochsenfeldův jev)



Supravodivost - čím se projevuje

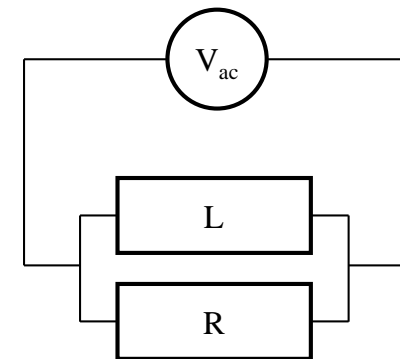
Supravodivý stav některých materiálů pod kritickou teplotou (T_C)

⇒ elektrický odpor skokem klesne na nulu

⇒ relativní permeabilita skokem klesne na nulu

Poznámky k prvnímu z těchto jevů

- Ohmův zákon $I = U/R = U/0$ neznamena že proud supravodičem může být nekonečný ($\leq \approx 10^{10} \text{ A/m}^2$), v.t. níže
- nulový dc odpor nic nemění na tom že urychlit elektrony o nenulové hmotnosti trvá nenulový čas, tj. i supravodič má nenulovou kinetickou induktanci (např. pro 1 kHz $\omega L \approx 10^{-12} R_{\text{normal}}$)



Supravodivost - čím se projevuje

Supravodivý stav některých materiálů pod kritickou teplotou (T_C)

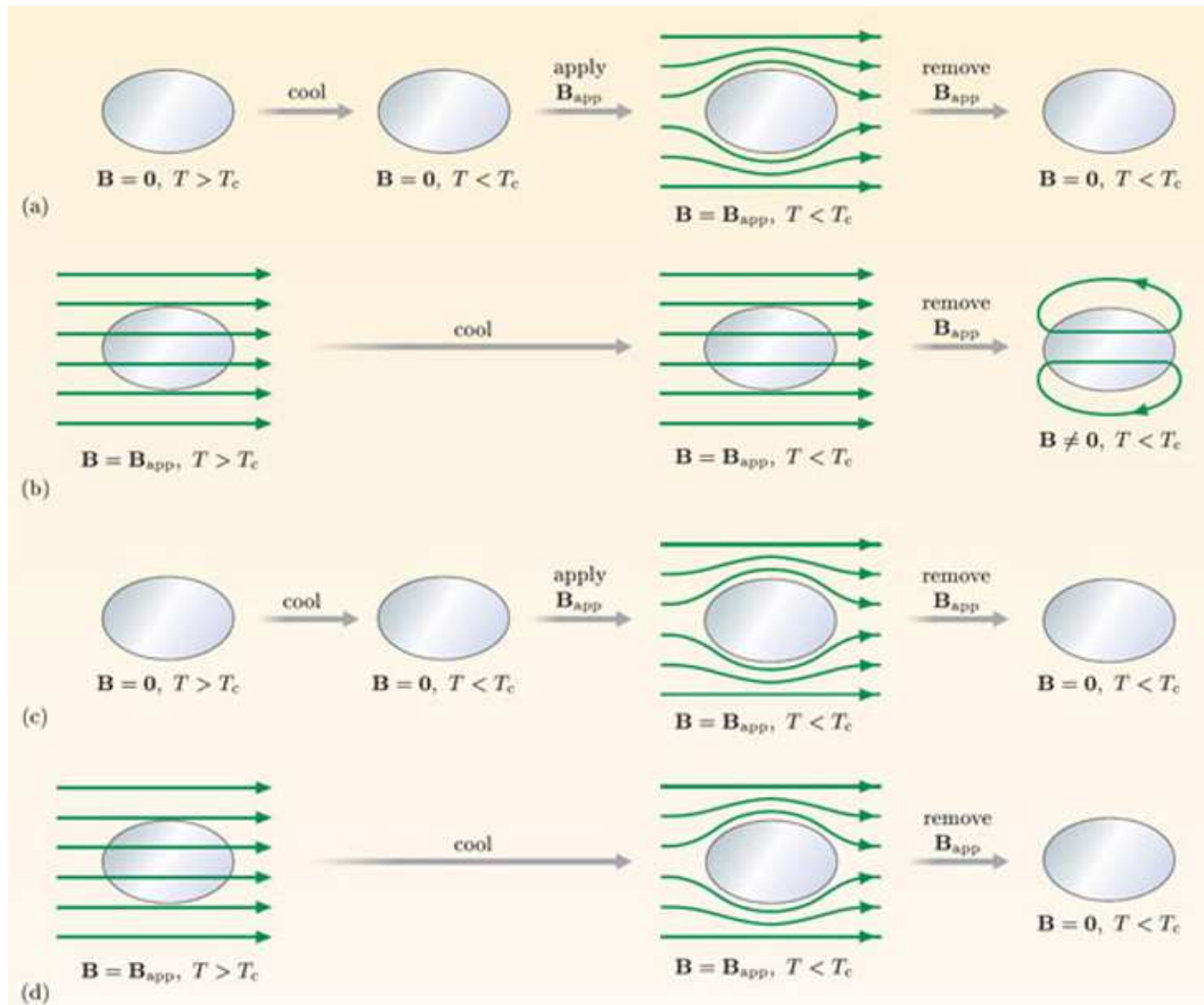
⇒ elektrický odpor skokem klesne na nulu

⇒ relativní permeabilita skokem klesne na nulu

Poznámky k druhému z těchto jevů

- nezaměňovat vypuzení magnetického pole ze supravodiče s elektromagnetickou indukcí (magnetické pole indukuje proudy, ze kterých vzejde mag. pole opačného znaménka)
- podmínkou pro supravodivý stav je proto nejen nízká teplota, ale také dostatečně nízké magnetické pole (aby šlo vypudit)
- možnost uvěznění mag. pole uvnitř materiálu, pokud se nejprve ochladí (a do supravodivého stavu přejde) jeho plášť

Supravodič × perfektní vodič



Perfektní vodič
(flux **conserving**
medium): finální
stav **záleží** na
pořadí ochlazení
a zapnutí B_{app}

Supravodič
(flux **expelling**
medium): finální
stav **nezáleží** na
pořadí ochlazení
a zapnutí B_{app}

Do jak tlusté vrstvičky B proniká

Nejprve připomenutí Maxwellových rovnic

Name	\mathbf{E} and \mathbf{B}	\mathbf{E} , \mathbf{B} , \mathbf{D} , and \mathbf{H}
Coulomb's law of electrostatics, or Gauss's Law:	$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$	$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho$
Absence of magnetic monopoles:	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$
Faraday's Law of Induction:	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$
Ampère's Law, or the Biot-Savart Law, plus displacement current:	$\nabla \times \mathbf{B} = \mu \mathbf{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$	$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$

Pole B je v objemu supravodivého materiálu nulové díky tomu, že v povrchové vrstvičce nízké ale nenulové tloušťky cirkulují stínící proudy. B proto neklesá k nule skokem, ale plynule na vzdálenosti odpovídající tloušťce této vrstvičky.

Do jak tlusté vrstvičky B proniká

obvyklá pohybová rovnice $m.d\mathbf{v}/dt = q\mathbf{E} - m\mathbf{v}/\tau$
zde přejde na $m.d\mathbf{v}/dt = q\mathbf{E}$

zároveň hustota proudu $\mathbf{j} = -nq\mathbf{v}$
proto $d\mathbf{j}/dt = nq^2/m.\mathbf{E}$

(první rovnice bratří Londonů: perfektní vodič i supravodič)

a $\text{rot } d\mathbf{j}/dt = nq^2/m.\text{rot } \mathbf{E}$

třetí Maxwellova rovnice $\text{rot } \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt$
proto $\text{rot } d\mathbf{j}/dt = -nq^2/m.d\mathbf{B}/dt$
a $\text{rot } \mathbf{j} = -nq^2/m.\mathbf{B}$

(druhá rovnice bratří Londonů: pouze supravodič)

na základě zkušenosti s chováním supravodičů jsme dosadili nulovou integrační konstantu (z první L. rovnice plyne že výraz $\text{rot } \mathbf{j} + nq^2/m.\mathbf{B}$ je konstantní, v případě supravodičů je nulový)

Do jak tlusté vrstvičky B proniká

třetí Maxwellova rovnice	$\text{rot } \mathbf{E} = -d\mathbf{B}/dt$
proto	$\text{rot } d\mathbf{j}/dt = -nq^2/m \cdot d\mathbf{B}/dt$
a	$\text{rot } \mathbf{j} = -nq^2/m \cdot \mathbf{B}$

(druhá rovnice bratří Londonů: pouze supravodič)

čtvrtá Maxwellova rovnice	$\mathbf{j} = 1/\mu_0 \cdot \text{rot } \mathbf{B}$ (pro $d\mathbf{E}/dt = 0$)
proto	$1/\mu_0 \cdot \text{rot rot } \mathbf{B} = -nq^2/m \cdot \mathbf{B}$
a	$1/\mu_0 \cdot (\text{grad div } \mathbf{B} - \Delta \mathbf{B}) = -nq^2/m \cdot \mathbf{B}$

druhá Maxwellova rovnice	$\text{div } \mathbf{B} = 0$
proto	$\Delta \mathbf{B} = \mu_0 nq^2/m \cdot \mathbf{B} = (1/\lambda^2) \cdot \mathbf{B}$

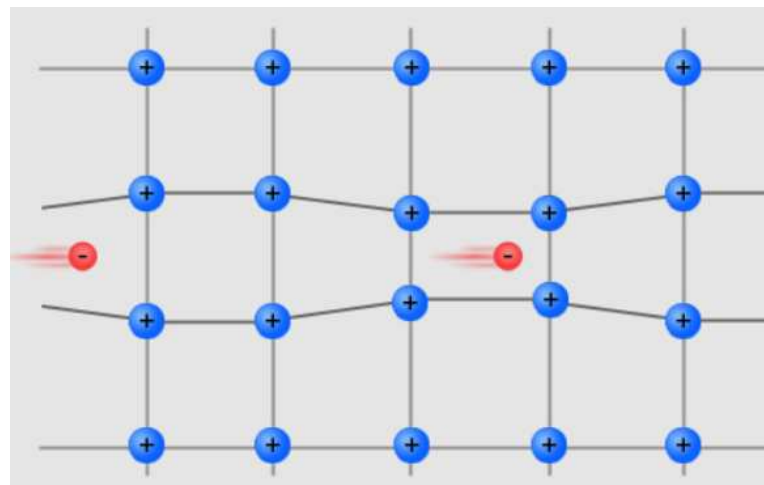
řešení v 1D	$\mathbf{B} = \mathbf{B}_{\text{app}} e^{-(x/\lambda)}$
-------------	---

tj. B proniká řádově do hloubky $\lambda = \sqrt{(m/\mu_0 nq^2)} = \text{desítky nm}$

BCS teorie supravodivosti

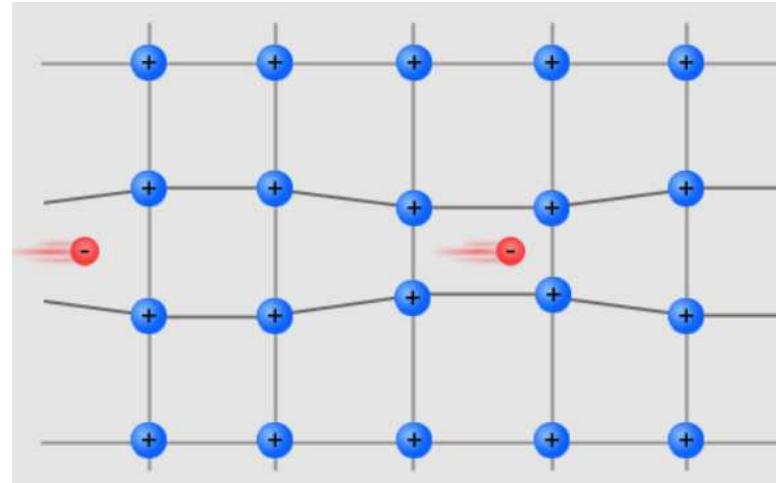
John Bardeen, Leon Cooper a John Robert Schrieffer
Nobelova cena 1972 (J.B. jediný nositel dvou NC za fyziku)

Princip: dvojice elektronů (tím více dvojic čím je nižší teplota) vytvoří vázané **Cooperovy páry**. Elektrony jsou (i přes jejich coulombické odpuzování) k sobě vázány v tom smyslu že sdílí stejnou vibraci mřížky, stejný fonon. Z jiného hlediska: první elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.

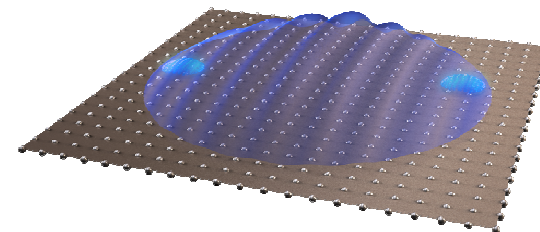


BCS teorie supravodivosti

První elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.

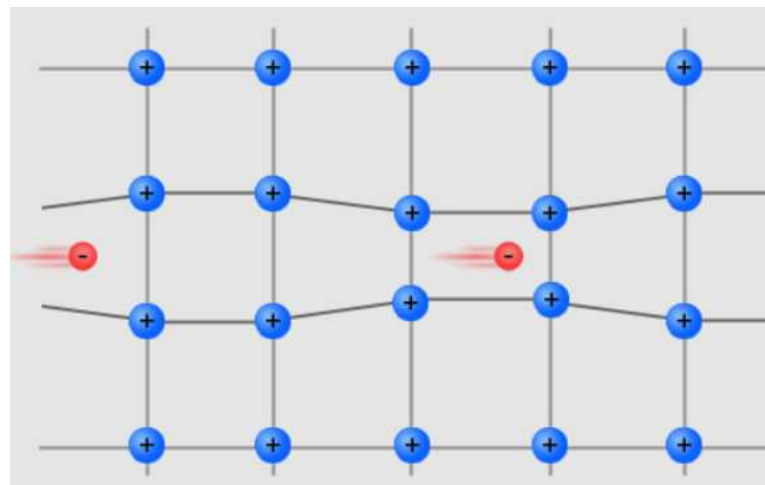


Obrázek je ilustrativní: elektrony obecně nemají rychlosti ve směru jejich spojnice, ale spíše kolem sebe krouží, posunuté o polovinu obvodu kruhu (aktuální rychlosti v opačném směru). Zároveň pohyb středu kruhu \Rightarrow vedení proudu.



BCS teorie supravodivosti

První elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.



Nutnou podmínkou je silná reakce na průchod elektronu (electron-phonon coupling), což zhoršuje obyčejnou vodivost



nejlepší vodiče (Cu, Ag, Au, ...)
supravodivý stav nevykazují

1	H																	He						
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112												

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

* Lanthanide Series

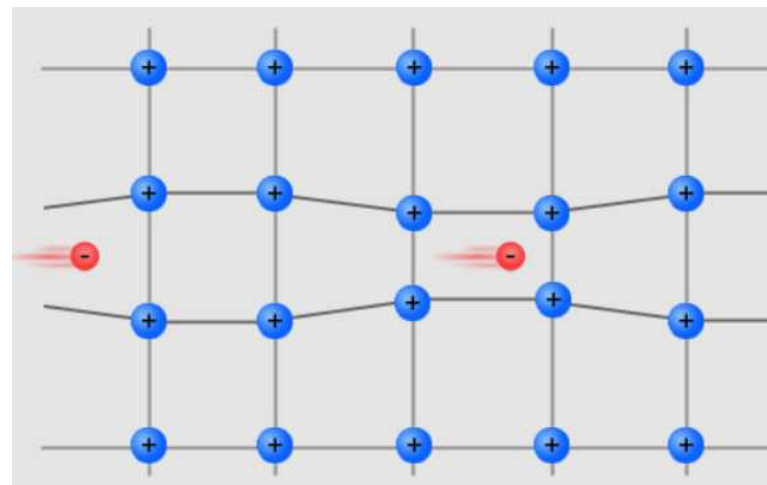
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

+ Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

BCS teorie supravodivosti

První elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.



Reakce na průchod elektronu zároveň musí být dominantní deformací (nesmí se ztratit v běžných teplotních vibracích)
⇒ proto nízkoteplotní jev

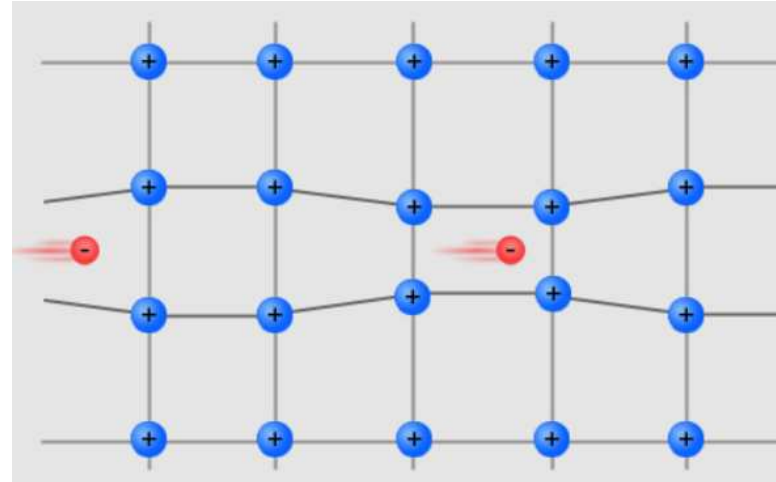
1	H																	He						
2	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	106	107	108	109	110	111	112												

■ BLUE = AT AMBIENT PRESSURE
■ GREEN = ONLY UNDER HIGH PRESSURE

* Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
+ Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

BCS teorie supravodivosti

První elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.



Mřížka zareaguje za $2\pi/\omega_D$

$$\approx 10^{-13} \text{ s}$$

Elektron se pohybuje rychlostí

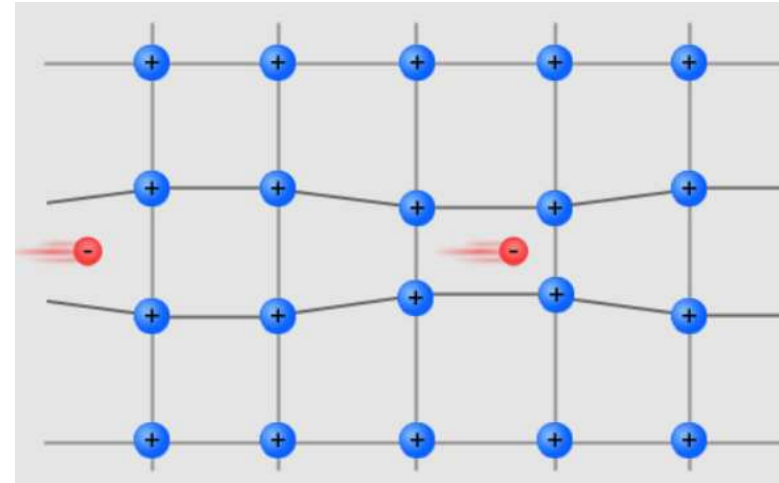
$$\approx 10^6 \text{ ms}^{-1}$$

Vzdálenost takto vázaných elektronů je tedy $\approx 10^{-7} \text{ m} = 100 \text{ nm}$

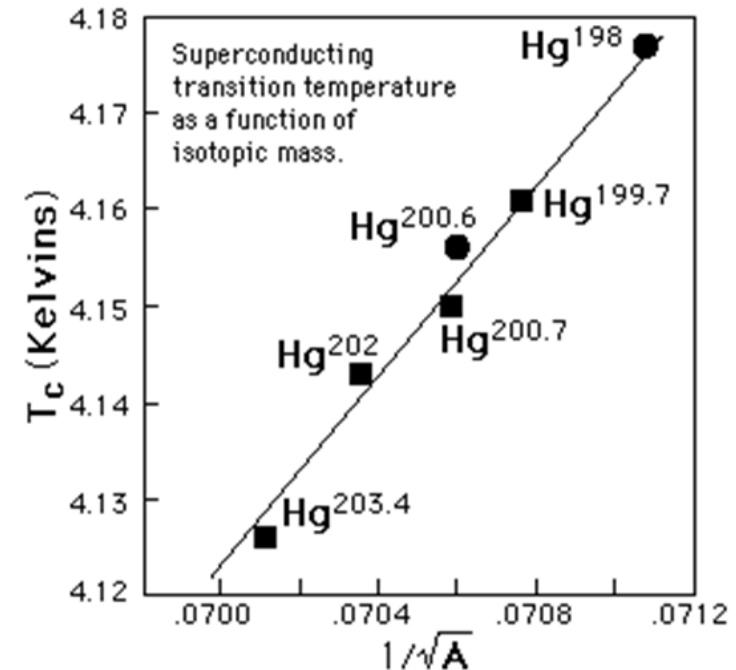
(více než vzdálenost k jinému vodivostnímu elektronu se kterým Cooperův pár netvoří, tj. páry se překrývají)

BCS teorie supravodivosti

První elektron při svém pohybu deformuje mřížku kationtů, vytvoří jejich lokální zhuštění, ta přitáhne druhý elektron.



Izotopový jev: pro daný prvek v dané struktuře platí že lehčí izotopy více reagují na průchod elektronu \Rightarrow snazší tvorba C. páru \Rightarrow vyšší T_C . V souladu s BCS teorií, na rozdíl od pokusů vysvětlit supravodivost čistě elektronicky.



BCS teorie supravodivosti

Princip: dvojice elektronů vytvoří vázané **Cooperovy páry**

Jde o kvazičástice (to není nic bezprecedentního - viz přehled o 2 slidy níže) mající celočíselný spin 0 nebo 1, obvykle 0 (elektrony s opačnými spiny se váží raději)

Vodivostní elektrony nad T_C : fermiony, každý ve svém stavu, nezávisle na sobě se rozptylují na poruchách krystalové mříže

Cooperovy páry pod T_C : bosony, kondenzují ve společném základním stavu, rozptyl by se musel týkat všech současně (extrémně nepravděpodobné) - **proto supravodivost**

BCS teorie supravodivosti

Cooperovy páry pod T_C : bosony

Přesněji kvazibosony:

- pamatují si že jsou systémem fermionů, tj. stejně jako libovolný systém libovolného počtu fermionů musejí mít antisymetrickou vlnovou funkci vzhledem k záměně elektronů (neplést si se záměnou celých Cooperových párů)
- na rozdíl od jiných systémů fermionů jsou extrémně delokalizované (výše uvedená vzdálenost obou elektronů v řádu stovek nm), v praxi se proto chovají jako bosony do té míry že kondenzují v jediném stavu, tj. ignorují Pauliho princip

Kvazičástice

Cooperův pár je poslední zde zavedenou kvazičásticí, jde tedy o vhodnou příležitost si je shrnout

Kvazičástice v úzkém slova smyslu. Připomínají reálné částice.

- elektron (jiný disperzní vztah - kapitola 7 - než volný elektron)
- díra (ta ani jako volná neexistuje)
- exciton (vázaný stav elektronu a díry, které nevedou proud ale i po excitaci se pohybují společně)

Kvanta energie spojená s kolektivní excitací mnoha částic. Nepřipomínají reálné částice vytvářející pozadí.

- fonon (korelovaný pohyb atomů, kapitola 2)
- plazmon (korelovaný pohyb elektronů, kapitola 10)
- magnon (korelovaný pohyb spinových momentů)

BCS teorie supravodivosti

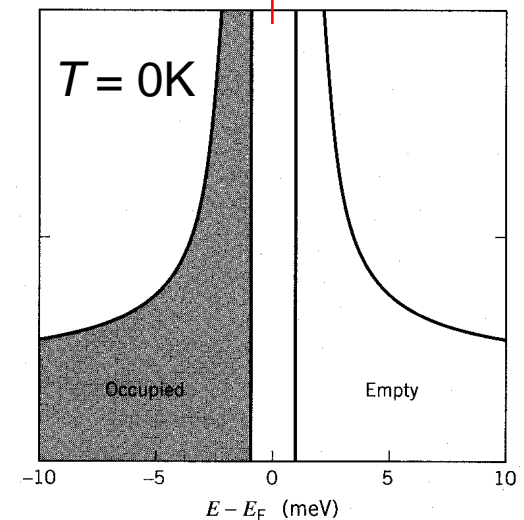
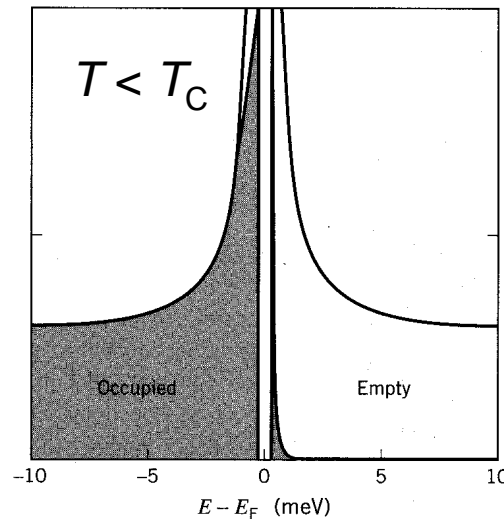
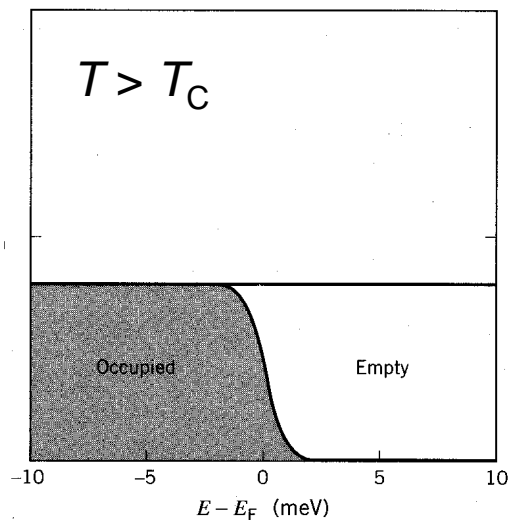
Po přechodu do supravodivého stavu se otevře zakázaný pás, jehož šířka 2Δ odpovídá vazebné energii Cooperova páru

$2\Delta(0K) = 3.53k_B T_C$, například

Al $2\Delta = 0.34 \text{ meV} = 3.3k_B T_C$ ($T_C = 1.2 \text{ K}$)

YBa₂Cu₃O_{7-x} $2\Delta = 30 \text{ meV} = 4.0k_B T_C$ ($T_C = 92 \text{ K}$, jinde $>100 \text{ K}$)

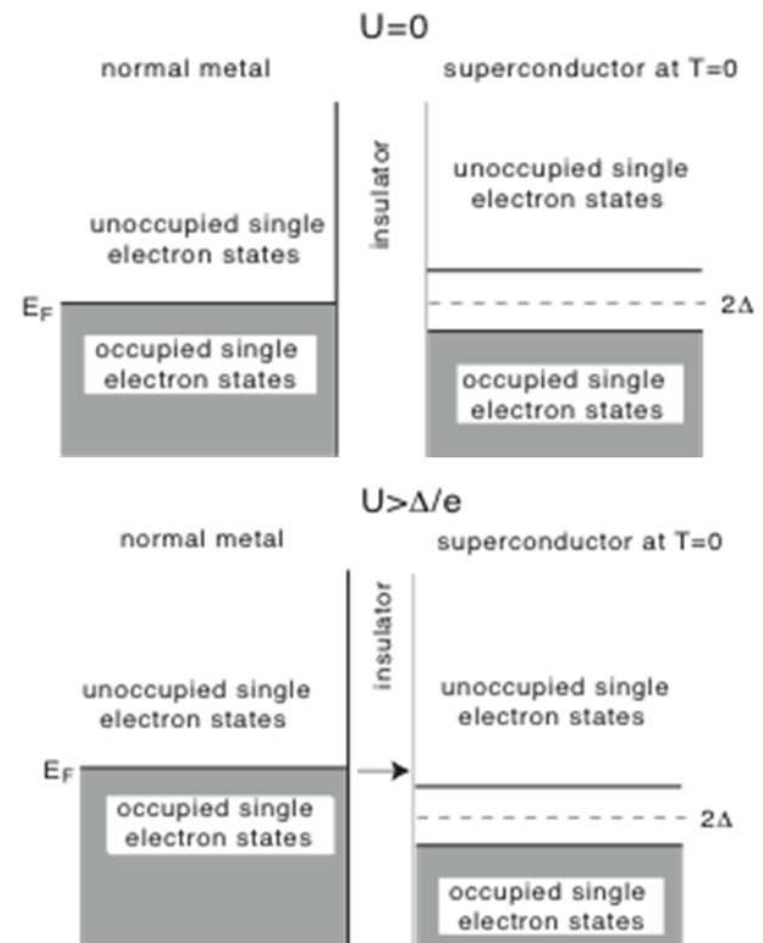
$$2\Delta(T) = 2\Delta(0K) \cdot (1 - [T/T_C]^2)$$



BCS teorie supravodivosti

Po přechodu do supravodivého stavu se otevře zakázaný pás, jehož šířka 2Δ odpovídá vazebné energii Cooperova páru

Měření (vedle optických metod) prostřednictvím napětí které díky posunu Fermiho meze vede k tunelování z kovu do supravodiče: NIS junction



BCS teorie supravodivosti

Po přechodu do supravodivého stavu se otevře zakázaný pás, jehož šířka 2Δ odpovídá vazebné energii Cooperova páru

Hustota elektronů v Cooperových párech je $g(E_F) \cdot \Delta$ kde g je hustota stavů, jejich energie poklesne po kondenzaci v průměru o 0.5Δ , celková hustota energie tedy o $1/2 g(E_F) \cdot \Delta^2$

Hustota energie magnetického pole je $1/2 B^2 / \mu_0$



$$B_C = \sqrt{[\mu_0 \cdot g(E_F)]} \cdot \Delta$$

Kritický proud

Proud supravodičem je omezen nejen proto že jej zajišťuje konečný počet elektronů pohybujících se konečnou rychlostí, ale i z fundamentálnějších důvodů

Proud I vodičem o poloměru r indukuje magnetické pole na jeho povrchu $H_l = I/(2\pi r)$. Supravodivost mizí pro $H_l > H_c$.



$$I_c = 2\pi r H_c = 2\pi r B_c / \mu_0$$

Hodnoty typu 10^{10}A/m^2 , ale nikoliv nekonečno

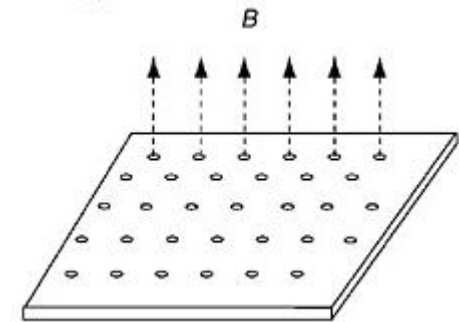
Typy supravodivosti

Typ I (přímočarý případ popsáný BCS teorií)

- typicky čisté kovy
- fázový přechod prvního druhu (latentní teplo)
- vztah k magnetickému poli je vyhrančený:
dokáže vypudit i silná pole (ideální diamagnetikum),
ale jakmile to již nedokáže tak supravodivost mizí

Typ II (ještě užitečnější - vyšší kritické teploty i mag. pole)

- typicky slitiny
- fázový přechod druhého druhu
- vztah k magnetickému poli méně vyhrančený:
z celého objemu dokáže vypudit jen slabá
pole, následuje široký interval kdy je pole
vypuzeno jen z části objemu (objeví se tzv. **vortexy**:
rovnoběžné ne-supravodivé válce), mezi vortexy
mizí supravodivost až pro extrémní vnější pole

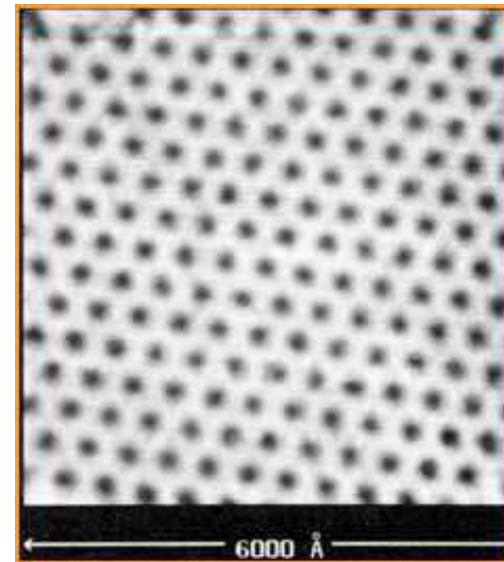


Typy supravodivosti

Typ II

- z celého objemu dokáže vypudit jen slabá pole, následuje široký interval kdy je pole vypuzeno jen z části objemu (objeví se tzv. **vortexy**), supravodivost až pro extrémní vnější pole

šesterčná mřížka vortexů
(STM; s růstem vnějšího
pole uspořádanost klesá)



[H.F. Hess et al., Phys. Rev. Lett. 62, 214 (1989)]

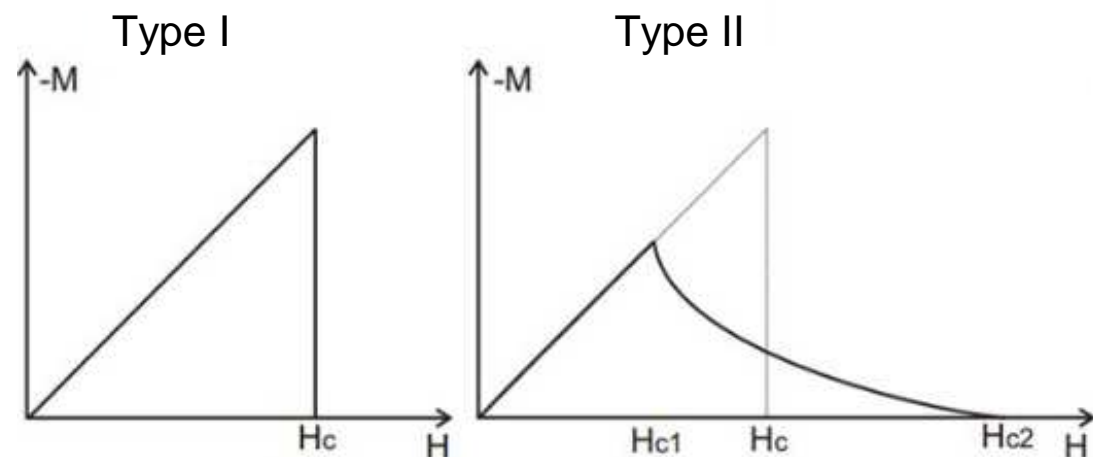
Typy supravodivosti

Typ I

- dokáže vypudit i silná pole (ideální diamagnetikum), ale jakmile to již nedokáže tak supravodivost mizí

Typ II

- z celého objemu dokáže vypudit jen slabá pole, následuje široký interval kdy je pole vypuzeno jen z části objemu (objeví se tzv. **vortexy**), supravodivost až pro extrémní vnější pole



Typy supravodivosti

Typ I

- dokáže vypudit i silná pole (ideální diamagnetikum), ale jakmile to již nedokáže tak supravodivost mizí

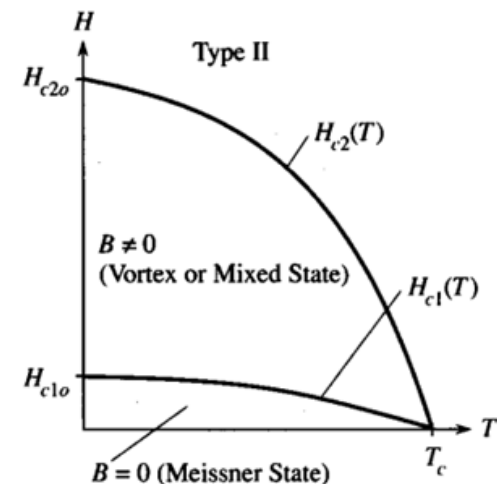
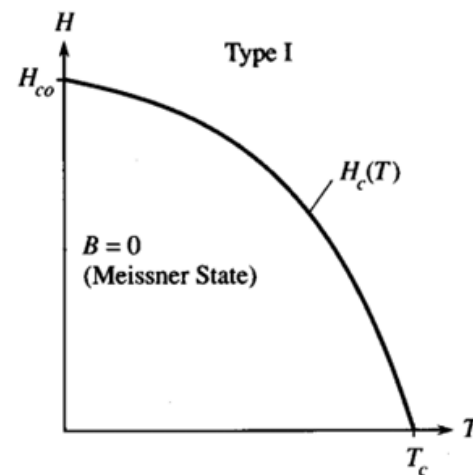
Typ II

- z celého objemu dokáže vypudit jen slabá pole, následuje široký interval kdy je pole vypuzeno jen z části objemu (objeví se tzv. **vortexy**), supravodivost až pro extrémní vnější pole

kritická pole přirozeně závisí na teplotě,

pro typ I

$$H_C = H_{C0}(1-[T/T_C]^2)$$

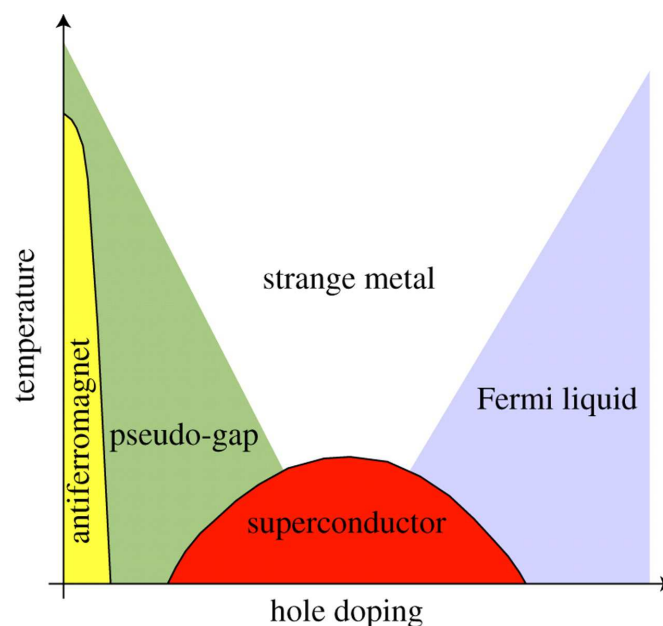


Supravodivost II. druhu

Princip stále stejný: role Cooperových párů

Detaily komplikovanější:

- Cooperovy páry tvořeny spíše děrami
- role antiferomagnetického uspořádání a magnetických interakcí vůbec (první elektron při svém pohybu vyvolá vlnu spinových fluktuací, ta přitáhne druhý elektron)



Ginzburg-Landau teorie

Hloubka vniku magnetického pole λ (viz výše):
menší $\lambda \Rightarrow$ energeticky náročné vytlačení B z většího objemu

Coherence length Cooperových párů ξ , tj. jak daleko
od rozhraní naběhne jejich vlnová funkce na maximum:
menší $\xi \Rightarrow$ energeticky výhodné vytvoření více C. párů

Coherence length je jiná veličina než výše udávaná velikost
Cooperových párů (vzdálenost elektronů v řádu stovek nm),
i když často je ve stejném řádu

Souvislost s relacemi neurčitosti:

$$\delta p \cdot \delta x \approx \hbar$$

$$\delta E / v_F \cdot \delta x \approx \hbar$$

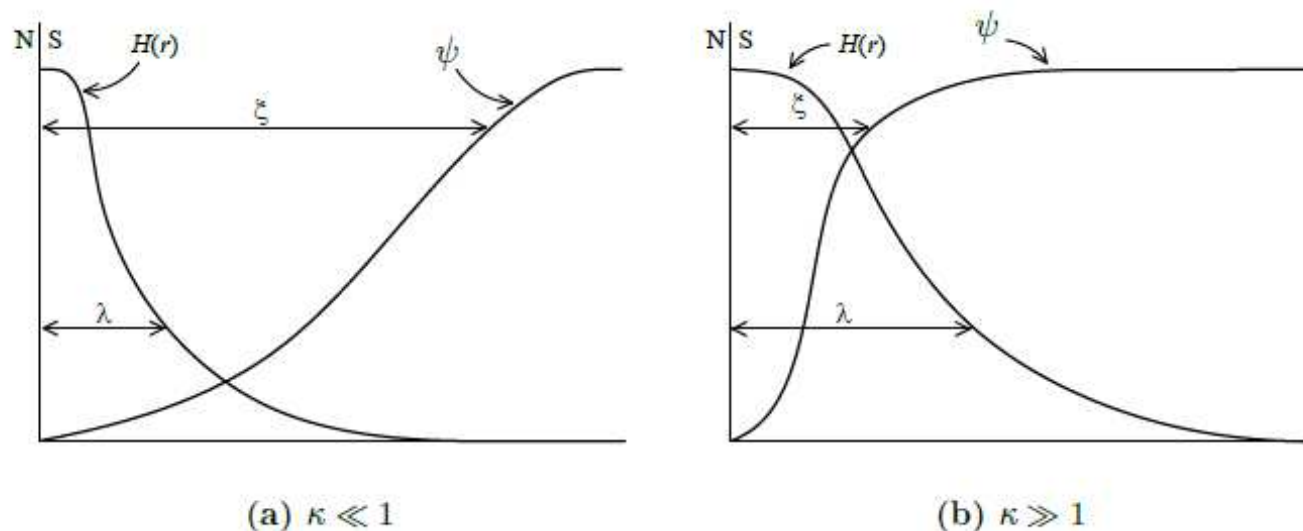
$$\Delta / v_F \cdot \xi \approx \hbar$$

Ginzburg-Landau teorie

Hloubka vniku magnetického pole λ (viz výše):
menší $\lambda \Rightarrow$ energeticky náročné vytlačení B z většího objemu

Coherence length Cooperových párů ξ , tj. jak daleko
od rozhraní naběhne jejich vlnová funkce na maximum:
menší $\xi \Rightarrow$ energeticky výhodné vytvoření více C. párů

O energetické náročnosti rozhraní a tím i typu supravodivosti
rozhoduje Ginzburg-Landauův parametr $\kappa = \lambda/\xi$



Ginzburg-Landau teorie

Hloubka vniku magnetického pole λ (viz výše):
menší $\lambda \Rightarrow$ energeticky náročné vytlačení B z většího objemu

Coherence length Cooperových párů ξ , tj. jak daleko
od rozhraní naběhne jejich vlnová funkce na maximum:
menší $\xi \Rightarrow$ energeticky výhodné vytvoření více C. párů

O energetické náročnosti rozhraní a tím i typu supravodivosti
rozhoduje Ginzburg-Landauův parametr $\kappa = \lambda/\xi$

$\lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$: energie rozhraní je kladná, systém se proto snaží
rozhraní minimalizovat (supravodiče I. druhu)

$\lambda/\xi > 1/\sqrt{2}$: energie rozhraní je záporná, systém se proto snaží
vytvořit rozhraní co nejvíce (\Rightarrow vortexy v supravodičích II. druhu)

Ginzburg-Landau teorie

$\lambda\xi < 1/\sqrt{2}$: energie rozhraní je kladná, systém se proto snaží rozhraní minimalizovat (supravodiče I. druhu)

$\lambda\xi > 1/\sqrt{2}$: energie rozhraní je záporná, systém se proto snaží vytvořit rozhraní co nejvíce (\Rightarrow vortexy v supravodičích II. druhu)

stejně příklady jako u BCS teorie (kde bylo uvedeno jen 2Δ a T_C)

Al (I. druh)

$$2\Delta = 0.34 \text{ meV}$$

$$T_C = 1.2 \text{ K}$$

$$\xi = 1600 \text{ nm}$$

$$\lambda = 50 \text{ nm}$$

$$\mu_0 H_C = 0.01 \text{ T}$$

YBa₂Cu₃O_{7-x} (II. druh)

$$2\Delta = 30 \text{ meV}$$

$$T_C = 92 \text{ K}$$

$$\xi = 15 \text{ nm}$$

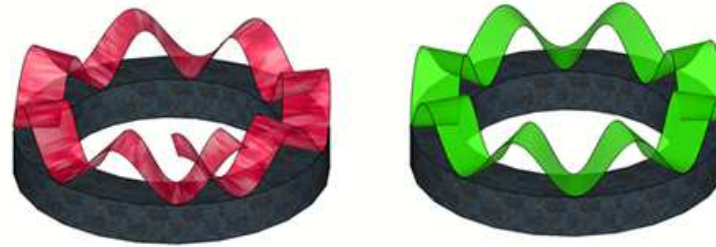
$$\lambda = 200 \text{ nm}$$

$$\mu_0 H_C = 150 \text{ T}$$

Kvantování magnetického toku

Na rozdíl od lokalizovaných elektronů (vlnových balíků),
Cooperovy páry jsou popsány vlnou která je najednou všude

Zatímco lokalizovaná vlna může po oběhu prstence změnit fázi,
kontinuální vlna nikoliv



nikoliv takto

ale takto

Zároveň však platí že pokud vnitřkem prstence prochází
(je v něm uvězněn) magnetický tok Φ , vlnová funkce nabitě
částice změní po oběhu prstence fázi o faktor $e^{(iq\Phi/\hbar c)}$

Kvantování magnetického toku

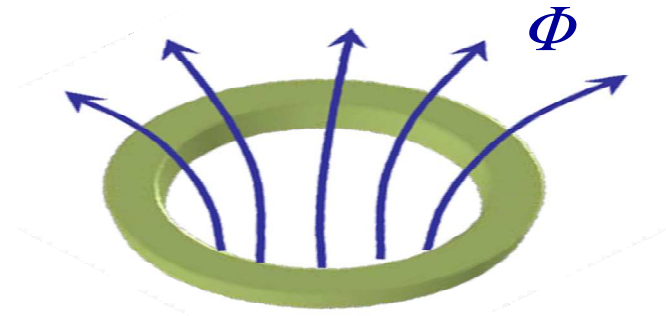
Zároveň však platí že pokud vnitřkem prstence prochází (je v něm uvězněn) magnetický tok Φ , vlnová funkce nabité částice změní po oběhu prstence fázi o faktor $e^{(iq\Phi/\hbar c)}$

Proto musí platit $q\Phi/\hbar c = 2\pi n$
kde pro Cooperův pár $q = 2e$
(o znaménko teď nejde)



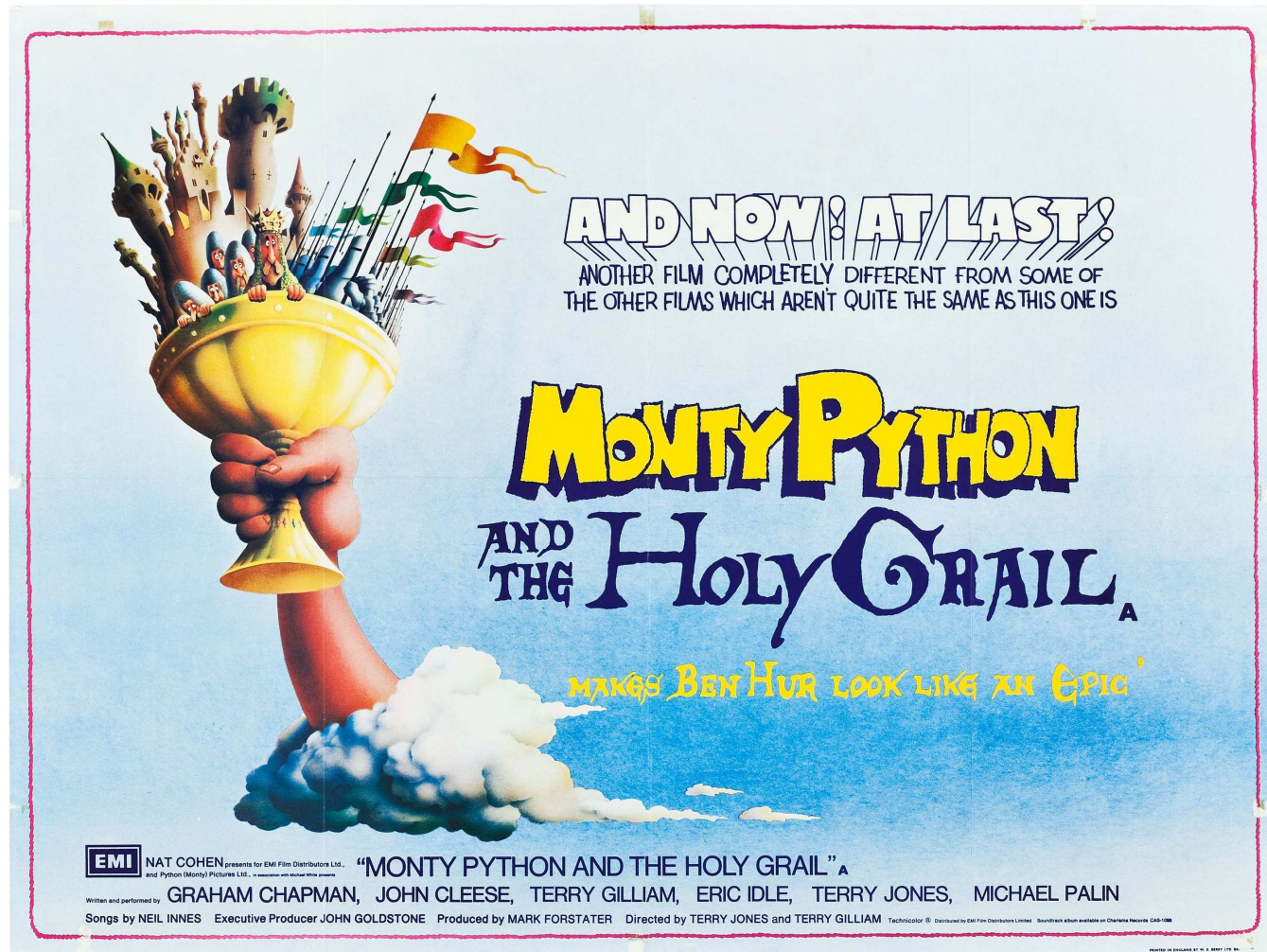
$$\Phi = n \cdot \pi \hbar c / e = n \cdot hc / 2e = n \cdot 2 \times 10^{-15} \text{ Tm}^2$$

Tj. magnetický tok, jindy nekvantovaný, je v případě vnitřku supravodivého prstence kvantován. Klíčovým příkladem je mag. tok výše uvedenými vortexy v supravodičích II. druhu.



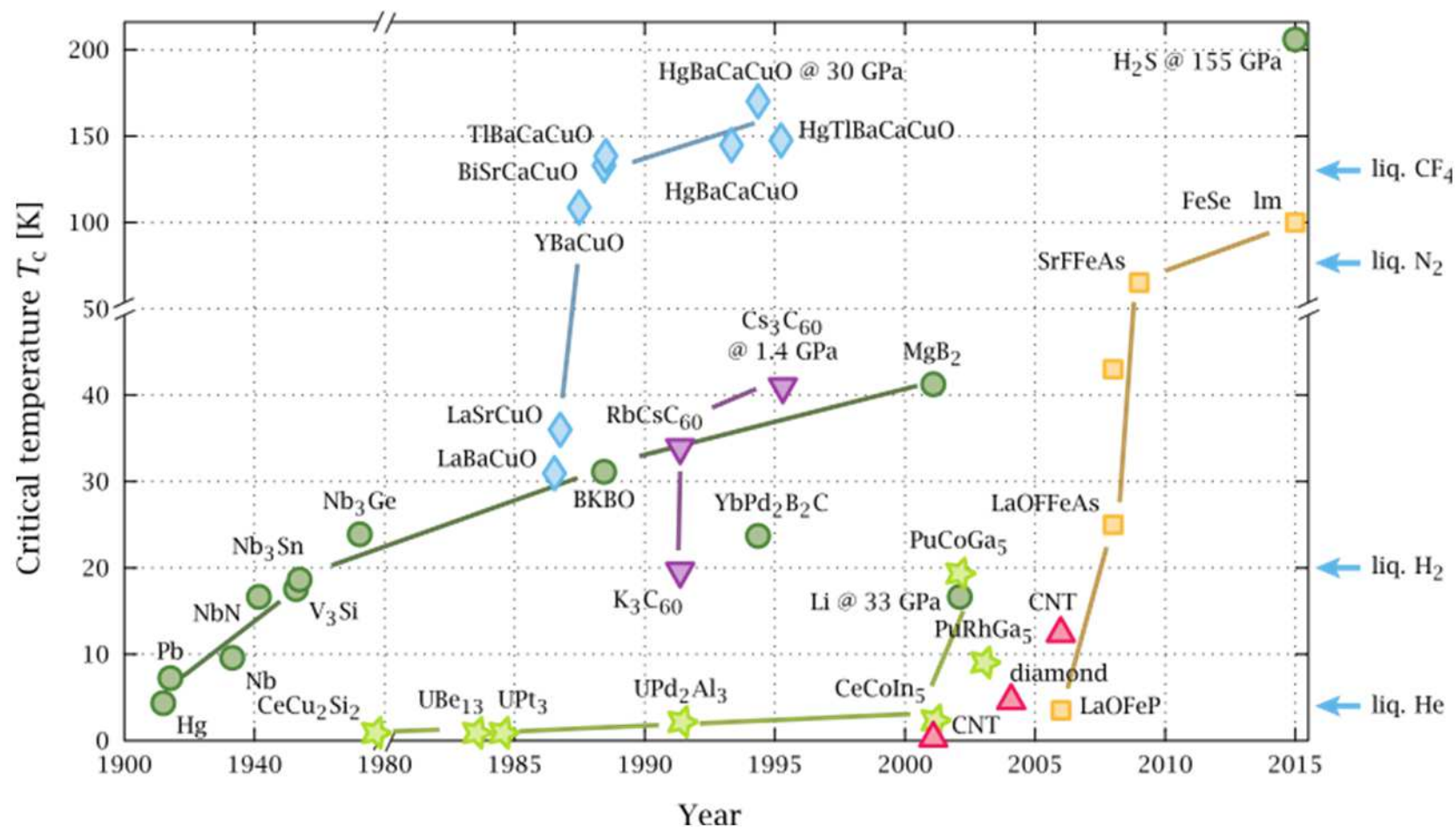
Vysokoteplotní supravodivost

Jeden ze svatých grálů moderní fyziky



Vysokoteplotní supravodivost

Klíčovým pokrokem rozšiřujícím praktickou využitelnost byl přechod ke kuprátům (Bednorz a Mueller: objev LaBaCuO 1986, NC 1987), zejména YBaCuO s T_c nad teplotou kapalného N₂



Vysokoteplotní supravodivost

Supravodiče I. druhu (mimo kovového vodíku): $T_C < 40 \text{ K}$

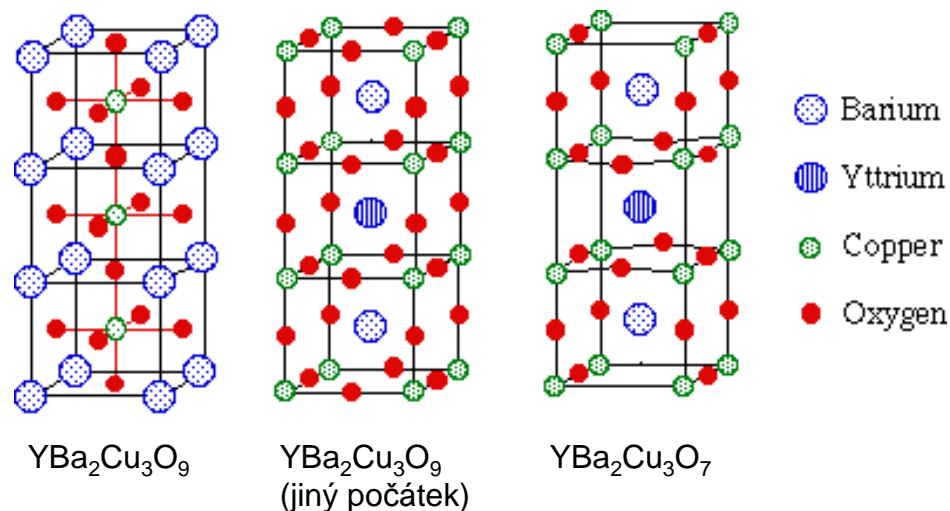
Supravodiče II. druhu: níže uvedené nevýhody, ale vyšší T_C

V případě YBaCuO a dalších kuprátů (modré kosočterce na minulém slidu) jde o perovskity s kyslíkovými vakancemi (proto YBa₂Cu₃O₇ nebo YBa₂Cu₃O_{7-x} místo YBa₂Cu₃O₉), supravodivost se odehrává v rovinách CuO

⇒ anizotropie

⇒ nižší maximální proud

⇒ keramika, nikoliv dráty



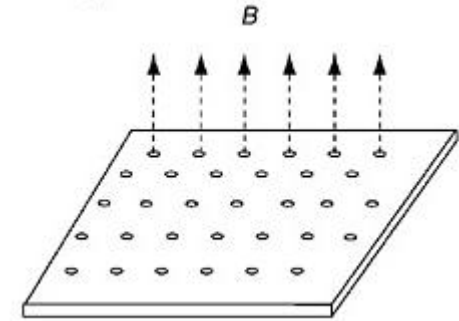
Levitace a flux pinning

Levitovat může nejen žába (minulá kapitola), ale i vlak (**MagLev**), díky supravodičům **II. druhu** ještě sofistikovaněji



Levitace a flux pinning

Magnetické pole pronikne do supravodiče II. druhu ve formě vortexů, které se ovšem nemohou pohybovat (role nečistot).

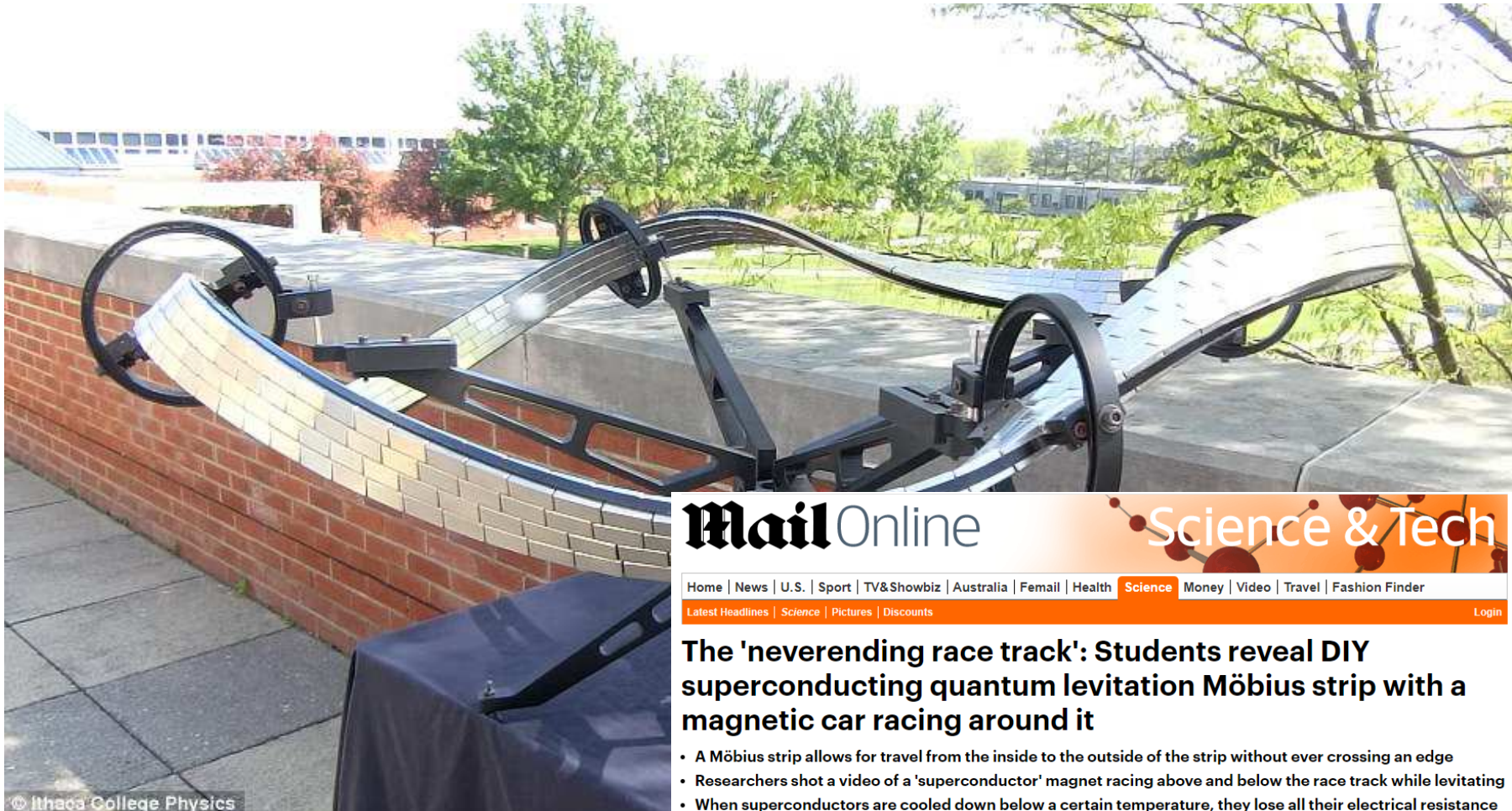


Vortexy, a jejich prostřednictvím i celý materiál, jsou proto uvězněny v prostoru (v dané vzdálenosti od vnějšího magnetu).

Vzdálenost = vzdálenost v libovolném směru, nejen nad magnetem (kolejnicí) ale i pod kolejnicí nebo na boku

Levitace a flux pinning

Vzdálenost = vzdálenost v libovolném směru, nejen nad magnetem (kolejnicí) ale i pod kolejnicí nebo na boku



No dobře, tak poslední ukázka levitace



16) Amorfni materiály

Atomární struktura

- 1) Úvod, krystalová struktura
- 2) Vazby v pevných látkách
- 3) Kmity a tepelné vlastnosti
- 4) Klasické výpočty

Elektronová struktura

- 5) Role volných elektronů
- 6) Pásová struktura
- 7) Polovodiče
- 8) Kvantové výpočty

Funkční vlastnosti

- 9) Mechanické vlastnosti
- 10) Optické vlastnosti
- 11) Fotoindukované vlastnosti
- 12) Další funkční vlastnosti

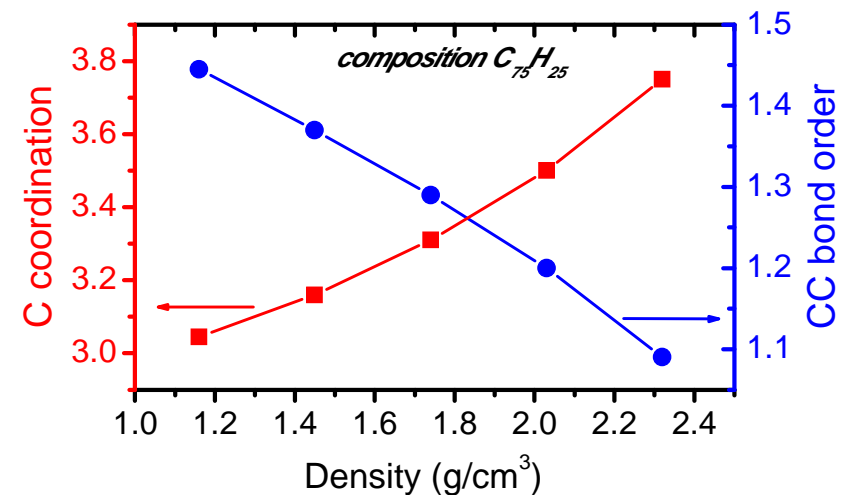
Speciální oblasti

- 13) Termodynamika a tuhé roztoky
- 14) Magnetismus
- 15) Supravodivost
- 16) Amorfni materiály

Motivace: struktura a vlastnosti nejsou (pro dané složení) určeny jen slovem amorfní

Příklad 1:

charakteristiky amorfního C:H
(koordinační číslo, poměr vazeb
C-C/C=C/C≡C, z toho plynoucí
vlastnosti, ...) mohou být pro
dané složení různé (na obrázku:
závisející na hustotě)

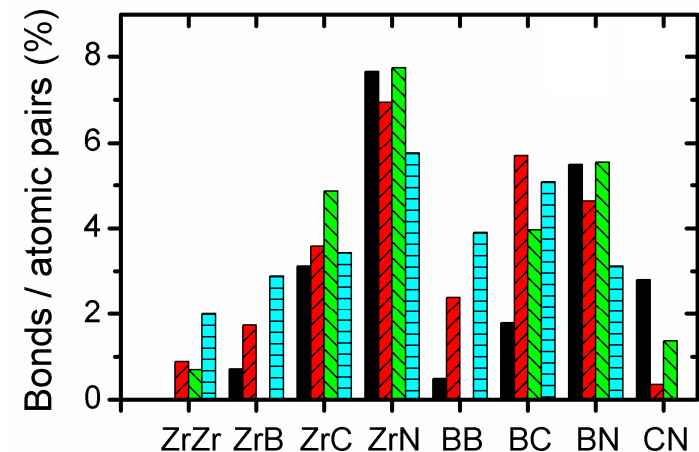


[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Motivace: struktura a vlastnosti nejsou (pro dané složení) určeny jen slovem amorfní

Příklad 2:

v multikomponentním materiálu
**poměr jednotlivých vazeb
neodpovídá náhodnému
rozložení atomů** (preference
pro sousedství různých dvojic
prvků jsou různé)



[J. Houska et al., Thin Solid Films 542, 225 (2013)]

užitečné kritérium (obrázek): poměr skutečného počtu
vazeb a počtu vytvořitelných vazeb (dvojic atomů) \Rightarrow
v ZrBCN silná preference tvořit přednostně vazby Zr-N.

Dělení amorfních materiálů

Podle vazeb

- kovalentní (např. α -SiC)
- iontové (např. α -Al₂O₃)
- kovové (např. α -ZrCu)
- kombinace u smíšeného charakteru vazeb

Až sem stejné jako u krystalických materiálů

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku



krystalizace je snadná (nevyžaduje segregaci)



podmínkou vzniku (zamrznutí) amorfního materiálu je rychlé zchlazení z kapalného stavu (u objemového materiálu), nízká teplota (v případě růstu atom po atomu), atd.

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku
- 2) složení které pro "alespoň nějakou" krystalizaci vyžaduje předběžnou difuzi vedoucí k segregaci



amorfní fáze má samostatný (samostatnější než v bodě 1) význam - příslušné složení existuje jako homogenní jen v amorfním stavu

Dělení amorfních materiálů

Podle složení

- 1) složení odpovídající stabilní (nebo alespoň nepříliš metastabilní) krystalické fázi / tuhému roztoku
- 2) složení které pro "alespoň nějakou" krystalizaci vyžaduje předběžnou difuzi vedoucí k segregaci

Příklad: krystalizace Si_3N_4 (\diamond) a Si (∇)
v $\text{Si}_{42}\text{B}_{11}\text{C}_2\text{N}_{45}$. Vyžaduje mnoho difuze,
proto až za velmi vysoké teploty
(v $\text{Si}_{32}\text{B}_{12}\text{C}_3\text{N}_{53}$ dokonce vůbec).

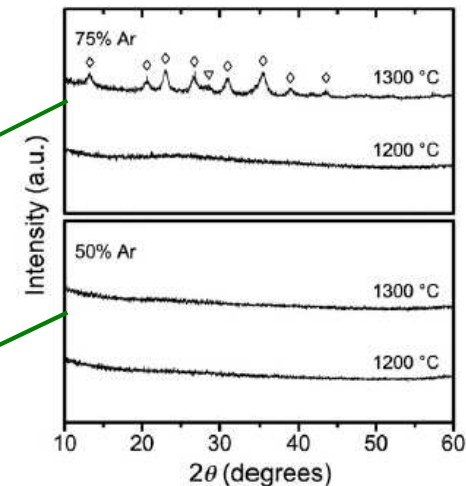


Fig. 5. X-ray diffraction patterns taken from Si-B-C-N coatings after annealing in helium to 1200 °C and 1300 °C. The coatings were prepared with 50% and 75% Ar fraction in the nitrogen-argon gas mixture. In the case of the coating prepared with the 75% Ar fraction, α - Si_3N_4 (\diamond) and Si (∇) reflections are observed.

[J. Capek et al., Surf. Coat. Technol 203, 466 (2008)]

Zahřívání a chlazení, skelný přechod

P.W. Anderson (NC 1977): *The deepest and most interesting unsolved problem in solid state theory is probably the theory of the nature of glass and the glass transition*

VIEWPOINTS | THE FUTURE

Through the Glass Lightly

+ See all authors and affiliations

Science 17 Mar 1995:
Vol. 267, Issue 5204, pp. 1615-1616
DOI: 10.1126/science.267.5204.1615-e

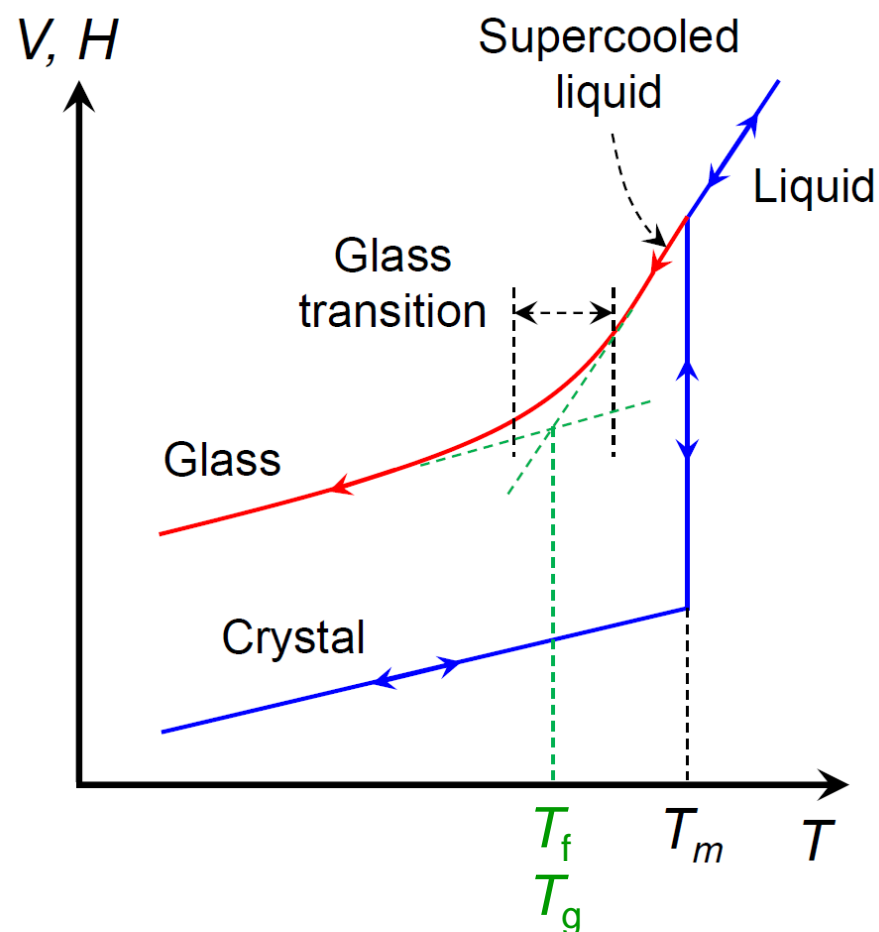
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Krystalický materiál vykazuje jednoznačně definovanou teplotu tavení T_m

Veličiny jako V a H se na této teplotě skokem mění

Jde o fázový přechod 1. druhu (latentní teplo)

klasifikace fázových přechodů viz kapitola 13

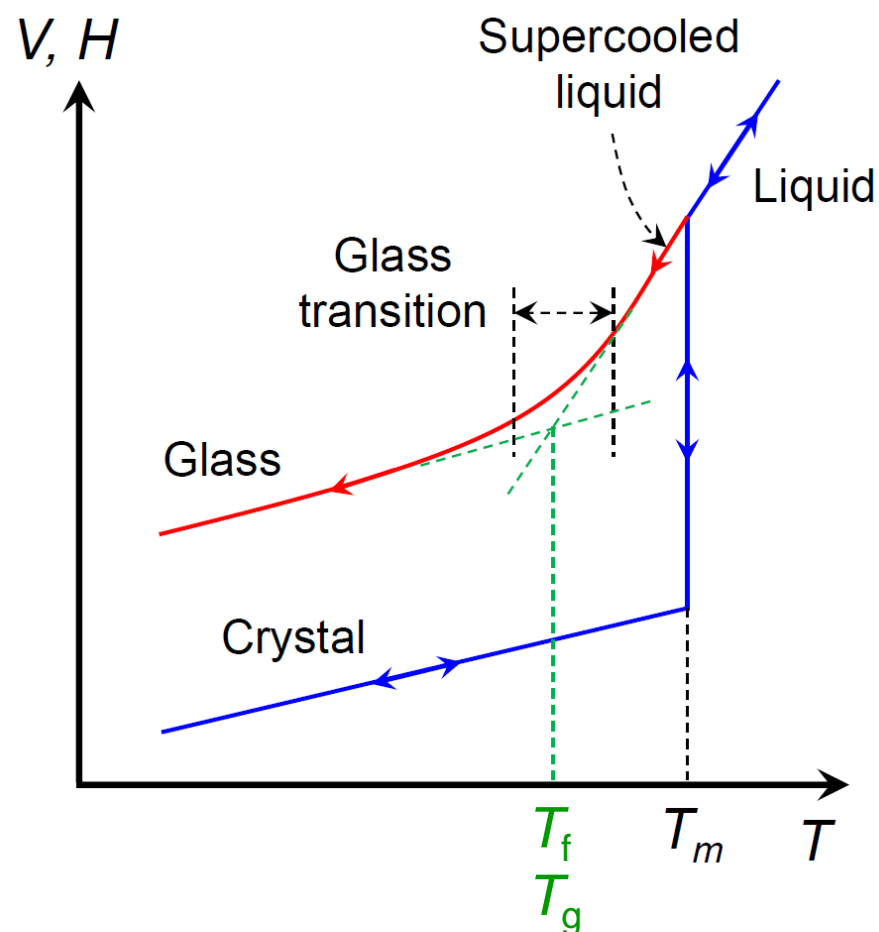


Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Amorfní materiál vykazuje jen přibližnou / fiktivní teplotu tavení T_f

Veličiny jako V a H se mění plynule

Nejde o fázový přechod v úzkém slova smyslu (mezi dvěma energetickými minimy: jediným minimem je krystal), pokud bychom to jako fázový přechod brali tak je 2. druhu (pseudo-second-order)



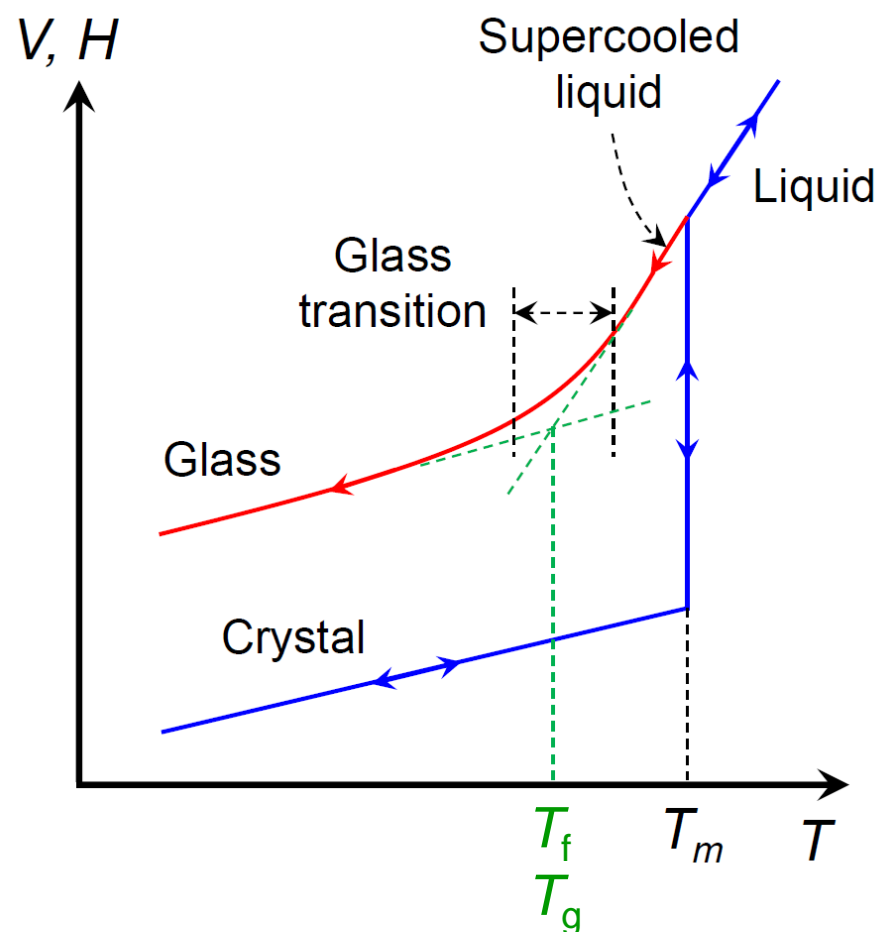
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Amorfní materiál vykazuje jen přibližnou / fiktivní teplotu tavení T_f

Veličiny jako V a H se mění plynule

Nejde o fázový přechod v úzkém slova smyslu (mezi dvěma energetickými minimy)

Používá se rovněž pojem teplota skelného přechodu T_g : někde splývá s T_f , někde jako odpovídající viskozitě 10^{12} Pa.s



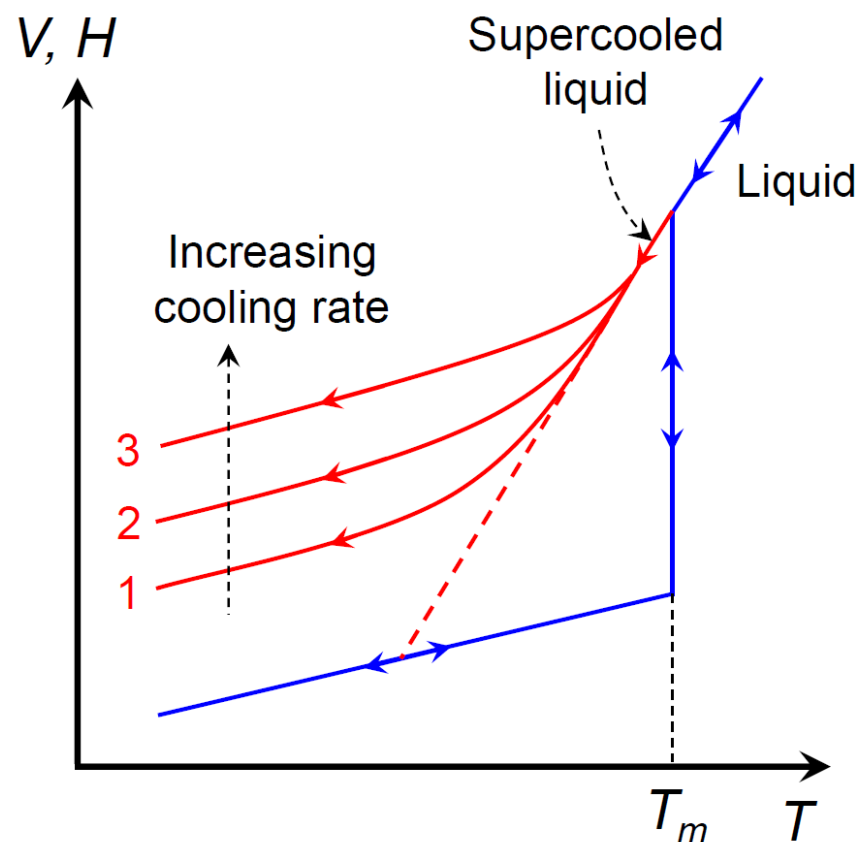
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Amorfní materiál vykazuje jen přibližnou / fiktivní teplotu tavení T_f , veličiny jako V a H se mění plynule

Hodnota T_f , a zejména struktura a vlastnosti výsledného materiálu, závisí na rychlosti chlazení

Pro nekonečně malou rychlost chlazení (pokud materiál i tak zůstane homogenní a amorfní) bychom dostali "ideal glass"

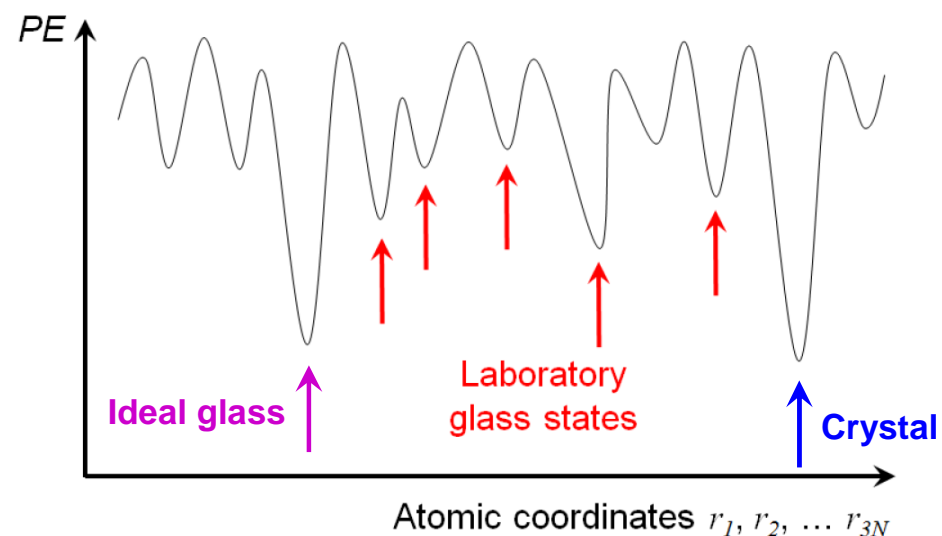
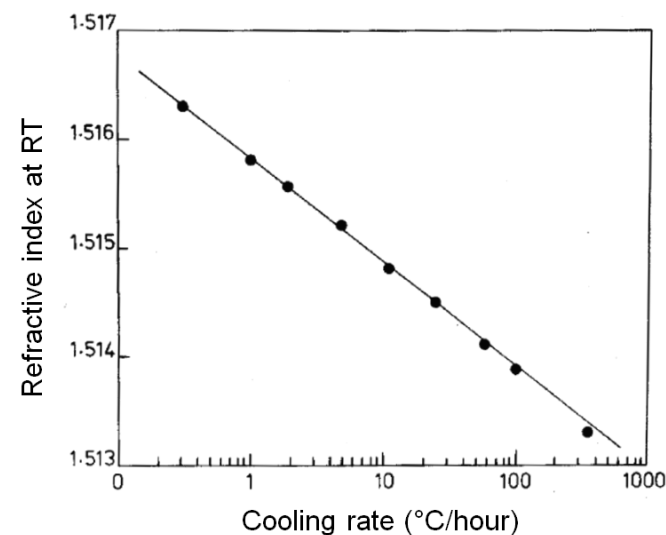
Směrnice tečny - - - - - závislosti $V(T)$ vedoucí na ideal glass: teplotní roztažnost podchlazené (supercooled) taveniny



Zahřívání a chlazení, skelný přechod

Hodnota T_f , a zejména struktura a vlastnosti výsledného materiálu, závisí na rychlosti chlazení

Pro nekonečně malou rychlost chlazení (pokud materiál i tak zůstane homogenní a amorfní) bychom dostali "ideal glass"



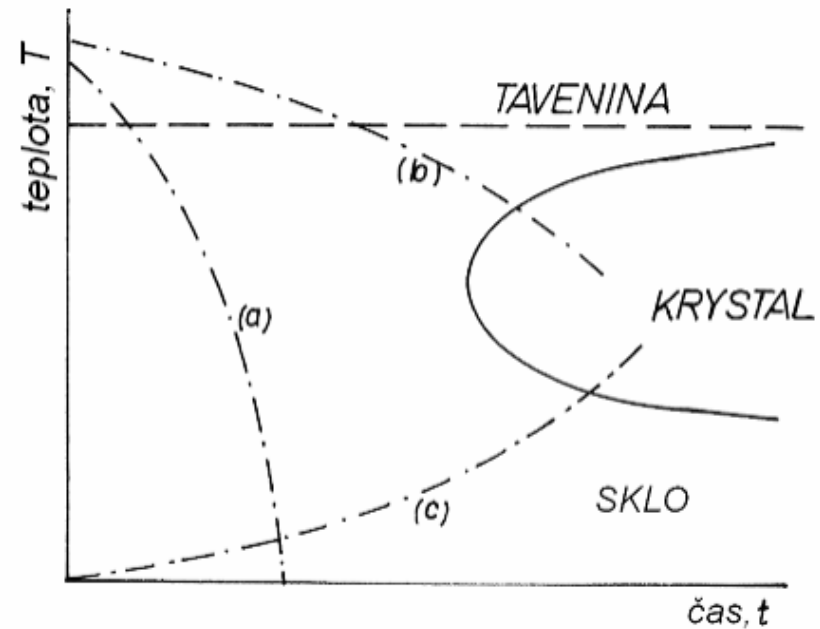
Zahřívání a chlazení, skelný přechod

zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

(a) vznik skla

(b) vznik krystalu
z taveniny

(c) vznik krystalu ze skla



Zahřívání a chlazení, skelný přechod

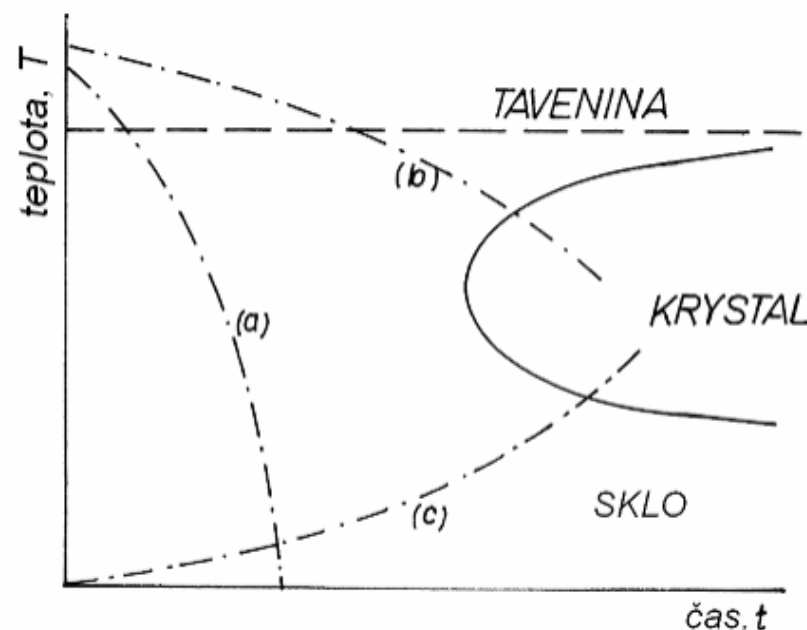
zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

Může se stát, že amorfní materiál má teplotu tavení (skelného přechodu) nejen nižší než je teplota tavení krystalického materiálu, ale i nižší než je teplota na které materiál při zahřívání (danou rychlostí) zkrystalizuje



Při zahřívání dojde nejprve k **dočasnému** roztavení (změknutí), pak krystalizaci, pak **definitivnímu** roztavení

Pojem sklo se v tomto kontextu vztahuje jen na ty amorfní materiály, které při zahřívání vykazují takovéto chování

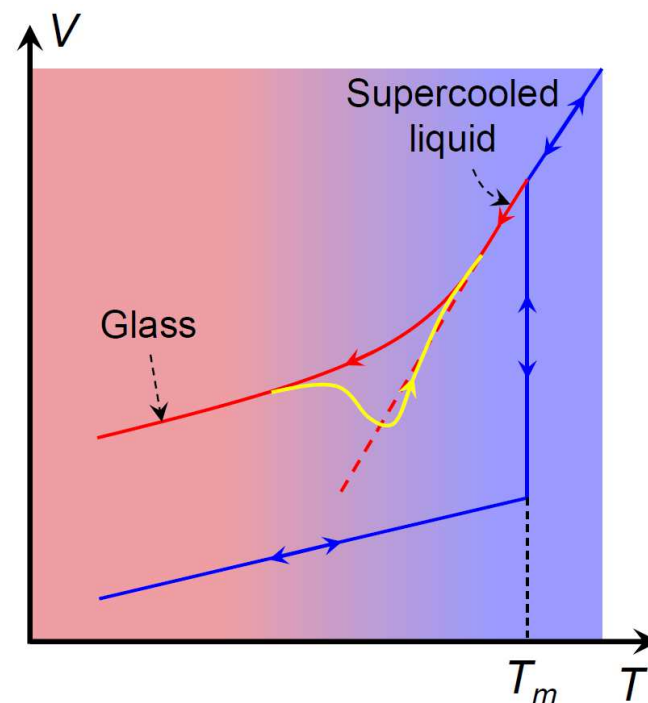


Zahřívání a chlazení, skelný přechod zejména pro složení mající (bez segregace) i kryst. fázi

Může se stát, že amorfní materiál má teplotu tavení (skelného přechodu) nejen nižší než je teplota tavení krystalického materiálu, ale i nižší než je teplota na které materiál při zahřívání (danou rychlostí) zkrystalizuje



Při zahřívání dojde nejprve k dočasnému roztavení (změknutí), pak krystalizaci (**viz minimum žluté závislosti $V(T)$**), pak definitivnímu roztavení



Žehlení

Na teplotě přechodu mezi taveninou a sklem dochází ke vzniku / zániku vazeb mezi stavebními jednotkami materiálu:

U kovů & keramik jsou jimi jednotlivé atomy - viz výše

U tkanin jsou jimi celé polymerní molekuly, po přetržení vazeb mezi nimi (jde jen o van der Waalsovy vazby \Rightarrow stačí nízká teplota) vznikne "tavenina" a molekuly lze tlakem žehličky urovnat

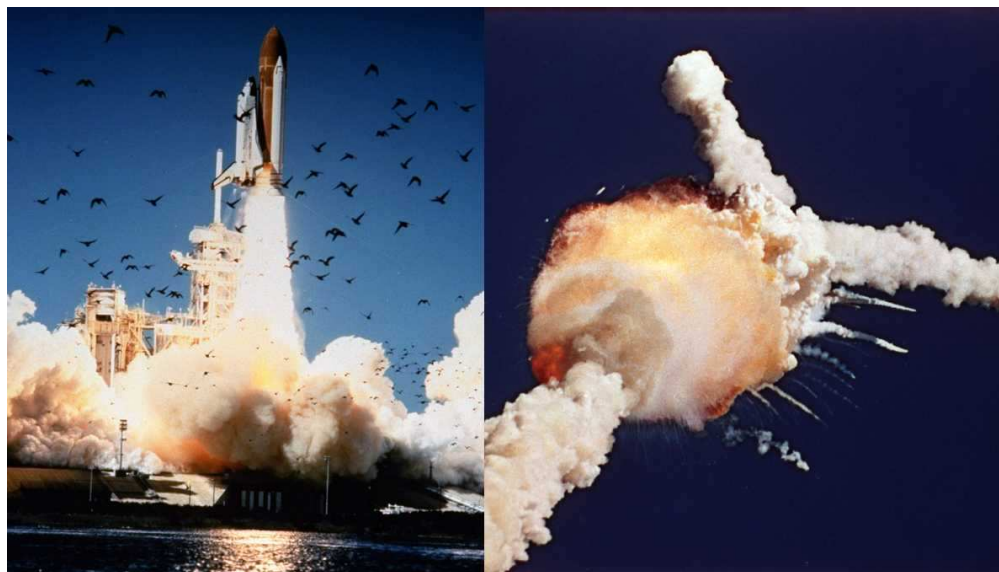


O-rings a kosmické lety

Obdobně i pro jiné polymerní materiály, například

- polymethylmethakrylát (plexisklo) je na pokojové teplotě pod skelným přechodem
- guma je na pokojové teplotě nad skelným přechodem ...
ale ne dostatečně nad ním, viz osud raketoplánu Challenger

"Not coincidentally, that moment also involved the most celebrated member of the Rogers Commission: the brilliant, irascible, and incurably curious Nobel Prize-winning physicist Richard Feynman. Feynman took a small rubber O-ring and pried it in the middle with a little steel clamp. He then placed the clamped O-ring in a glass of ice water. With the TV cameras running, Feynman pulled his experiment from the water with a flourish and removed the clamp. Much like our earlier wood block and rubber band test, Feynman's O-ring did not immediately snap back to its original "O" shape. **Having been chilled below its glass transition**, it needed lots more time to react. It was a smoking-gun moment, and it left many Americans with this conclusion: the Challenger crashed because its O-rings got too cold."



28.1.1986, -1°C

Složení amorfních oxidů kovů

Existují materiály jejichž (preferované) složení v krystalickém stavu je dáno malými celými čísly odpovídajícími počtu příslušných pozic v krystalové mřížce (namátkový příklad: SiC), ale v amorfním stavu může být složení jakékoliv ($a\text{-Si}_x\text{C}_y$)

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu (namátkový příklad: $a\text{-Al}_2\text{O}_3$); jiné složení je bráno jako podstechiometrické a vede na kvalitativně odlišné vlastnosti. Čím to?

Složení amorfních oxidů kovů

Existují materiály jejichž složení v amorfním stavu může být jakékoliv ($a\text{-Si}_x\text{C}_y$)

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu ($a\text{-Al}_2\text{O}_3$). Čím to?

V prvním případě jde o materiály vytvářející kovalentní vazby, v případě $a\text{-Si}_x\text{C}_y$ podle potřeby libovolný počet SiSi, CC i SiC.

Složení amorfních oxidů kovů

Existují však i materiály jejichž preferované složení je dáno malými celými čísly i v amorfním stavu ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Čím to?

V druhém případě jde o materiály vytvářející iontové vazby - kyslík (6 val. el.) převezme všechny el. kovu, a snaží se přitom zcela zaplnit svoji valenční slupku (8 el. včetně 2 převzatých). To vede na stechiometrie jako Al_2O_3 , $(\text{Ti/Zr/Hf})\text{O}_2$, $(\text{V/Nb/Ta})_2\text{O}_5$, ZnO (10 el. v zaplněném d-orbitalu Zn se neuplatní), atd.

V takovémto energeticky preferovaném stavu se otevře maximální dostupný zakázaný pás (z jiného hlediska: když vysoce elektronegativní kyslík už jednou sehnal potřebných 8 elektronů tak si je nechá u sebe, nepustí je zpátky do světa aby tam vedly elektrický proud nebo pohlcovaly světlo).

Vše výše uvedené platí bez ohledu na krystalinitu / amorfnost

Uspořádání amorfních struktur

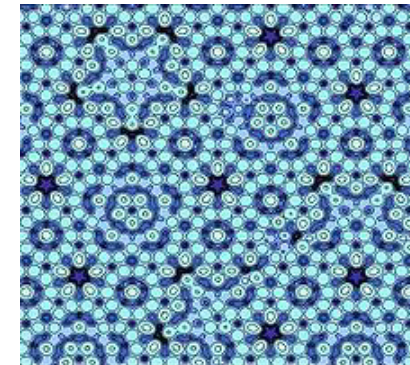
Uspořádání na dlouhou vzdálenost - translační symetrie

- jen u krystalů

Uspořádání na dlouhou vzdálenost - rotační symetrie

- u většiny krystalů

- u kvazikrystalů (které translační symetrii nemají): populární kuriozita (včetně Nobelovy ceny), i když i po desetiletích s omezeným využitím



Uspořádání na krátkou vzdálenost (preferované délky vazeb, preferovaná kordinační čísla, atd.) je v amorfních i krystalických materiálech podobné (rozdíly jsou ve stejném řádu jako mezi různými krystalickými fázemi)

Existuje něco jako **uspořádání na střední vzdálenost**?

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

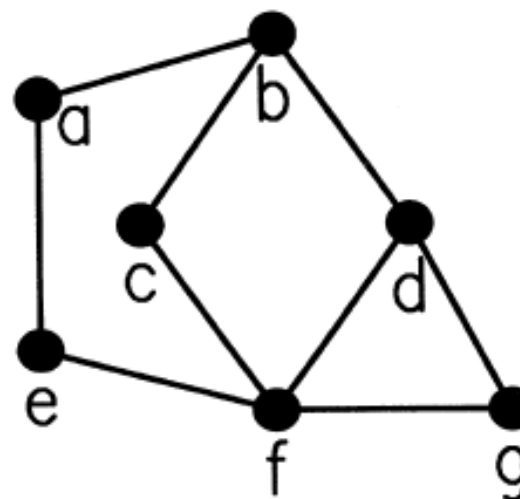
Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

2D příklad: SP rings jsou

- abcfea
- abdfea
- bdfcb
- dgfd

SP rings nejsou

- bdgfcb (existuje zkratka mezi d-f)
- abdgfea (existuje zkratka mezi b-f i mezi d-f)



[D.S. Franzblau, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

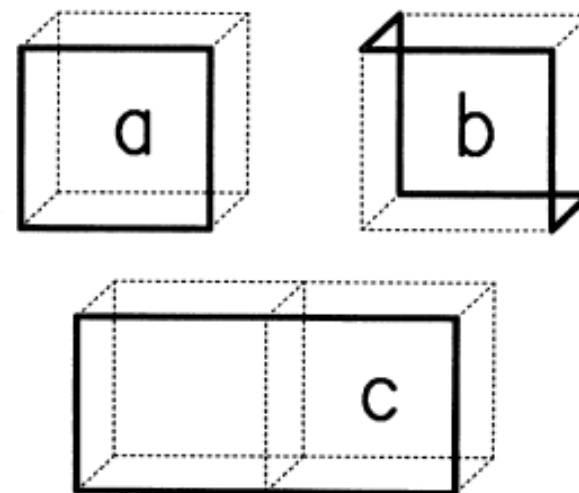
Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

3D příklad: v prosté kubické mřížce jsou jediné SP rings

- délky 4 na obr. (a); tři na atom a
- délky 6 na obr. (b); šest na atom.

Na obr. (c) není SP ring



[D.S. Franzblau, Phys. Rev. B 44, 4925, (1991)]

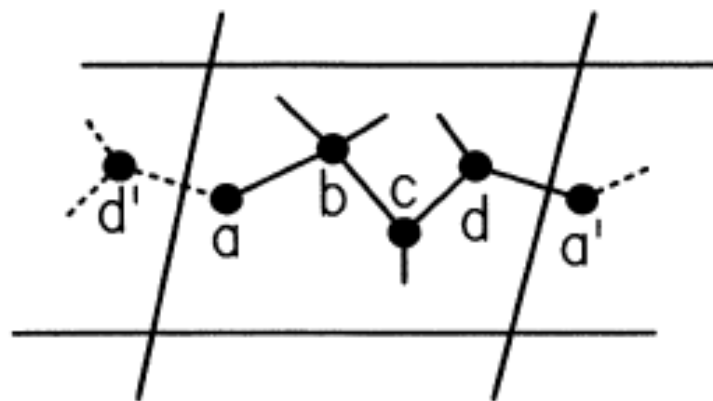
Uspořádání na střední vzdálenost

network ring statistics

Network ring: uzavřený řetězec vazeb mezi atomy

Shortest path (SP) network ring: ring přes který nevede žádná zkratka (nejkratší cesta - nebo jedna z několika stejně dlouhých nejkratších cest - mezi každými dvěma atomy je součástí ringu)

Periodická buňka (atom a se zobrazí na a'): pozor na skutečnost že $abcd a'$ ring (natož SP ring) není



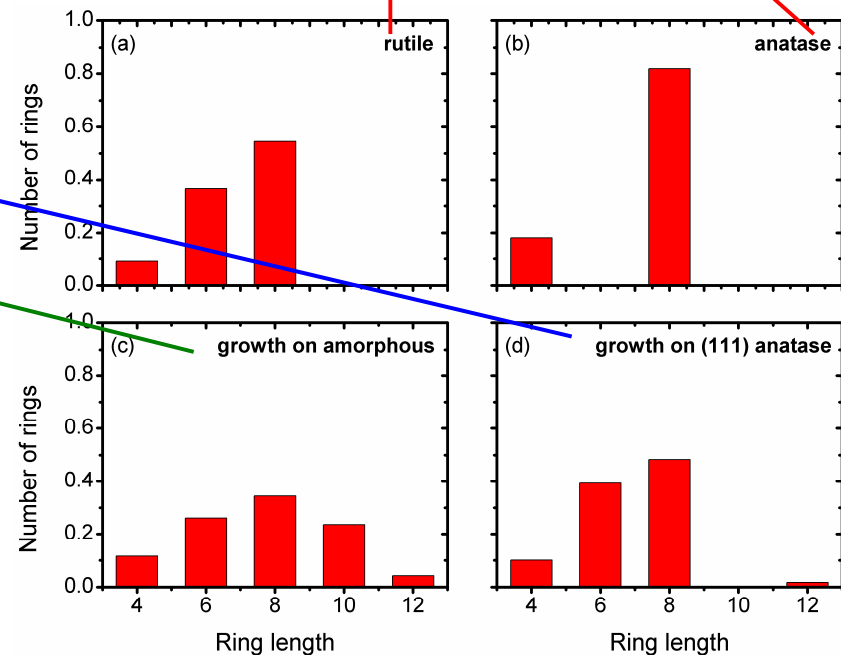
SP ring statistics - užití

Příklad 1 (růst TiO_2)

Zásadní fáze TiO_2 , rutil a anatas, mají stejná koordinační čísla, stejné délky vazeb, atd. Ring statistics však mají odlišné.

Lze tedy identifikovat zda je vzniklá struktura (amorfní, deformovaná krystalická, atd. ...) blíže rutilu nebo anatasu (v tomto případě rutilu)

Znakem amorfnější struktury jsou delší SP rings než v krystalické



[J. Houska et al., J. Appl. Phys. 112, 073527 (2012)]

SP ring statistics - užití

Příklad 2 (a-C:H)

Změna topologie v důsledku

(i) změny hustoty a (ii) přidání H

TABLE II. Ring statistics.

Simulation	3	4	5	6	7	8	9
a-C:H (2.9 g/cm ³)	0	3	17	14	15	1	1
a-C:H (2.0 g/cm ³)	0	0	3	4	6	2	1
a-C (2.9 g/cm ³)	2	6	9	14	10	11	3

[M. Bilek et al., Phys. Rev. B 62, 3071 (2000)]

Příklad 3 (a-SiBCN)

Změna topologie v důsledku
implantace Ar (vzniku pórů ve
kterých izolovaný Ar sedí)

Quantity	SiBCN	SiBCNAr
Volume per atom (Å ³)	11.0	9.0
Si content	32%	32% (36%)
Si-containing bonds	75%	73% (96%)
Fraction of all B or C containing bonds which also include Si	9%	24% (66%)
Criterion 1 for segregation	43%	52%
Criterion 2 for segregation	9%	8%
Average length—all bonds (Å)	1.70	1.72
Average length—single BN (Å)	1.51	1.55
Average length—single CN (Å)	1.41	1.46
Number of rings	9.0	18.6
Average ring size	5.8	6.0

[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

Vybrané veličiny

mající pro amorph. mat. jiné typické hodnoty než pro kryst.

(včetně připomenutí výše uvedeného)

Misesovo kritérium (brittle \times ductile krystalické struktury) není reprezentativní. Zde lze očekávat křehkou deformaci v tahu, plastickou deformaci v tlaku.

Tvrdost, tj. odolnost (v tlaku) proti plastické deformaci je pro dané prvkové složení proto obvykle nižší. Není divu - materiál při zatěžování vyhazujeme z mělčího energetického minima; není nic jako zahojení dislokace vzniklé při zatěžování.

Elektronové stavy jsou více lokalizovány, nižší pohyblivost volných nosičů náboje (\Rightarrow elektrická vodivost, tepelná vodivost)

Rozmazanější hrany zakázaného pásu (Urbach tail)

Vybrané veličiny

mající pro amorph. mat. jiné typické hodnoty než pro kryst.

(dokončení)

Nemá smysl rozlišovat přímý a nepřímý zakázaný pás (z jiného hlediska: nekonečná primitivní buňka \Leftrightarrow nulová velikost 1. BZ, elektronové stavy se tedy seřadí nad sebou), Tauc gap podle vzorce pro používaného u krystalů pro nepřímý zakázaný pás

Izotropní \Leftrightarrow pouze dvě nezávislé složky elastického tenzoru
($C_{11}=C_{22}=C_{33}$, $C_{12}=C_{13}=C_{23}$, $C_{44}=C_{55}=C_{66}=[C_{11}-C_{12}]/2$)

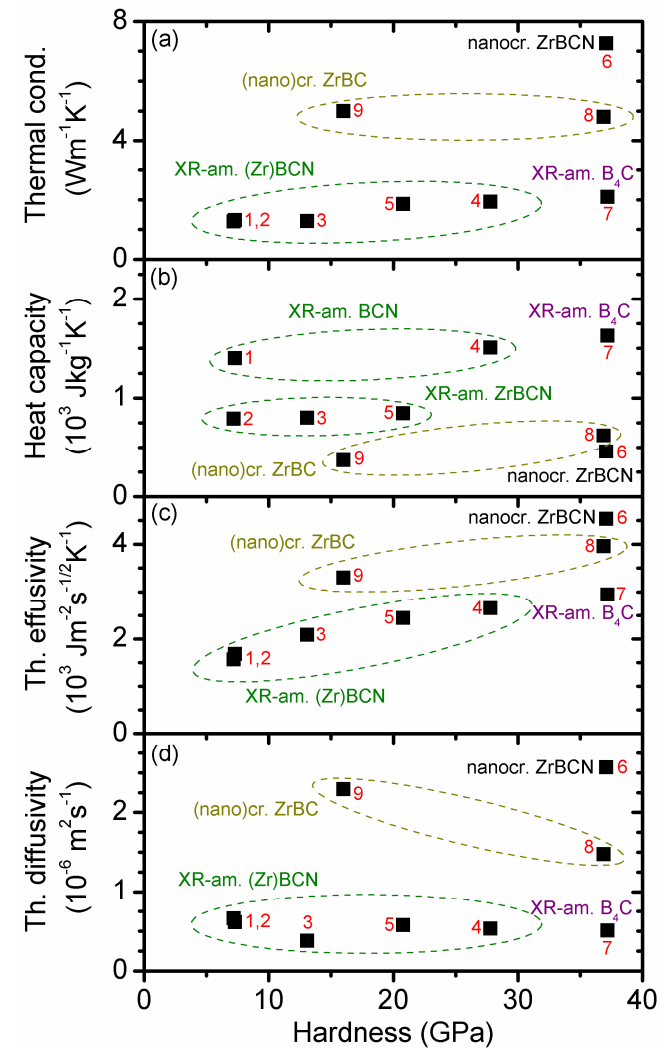
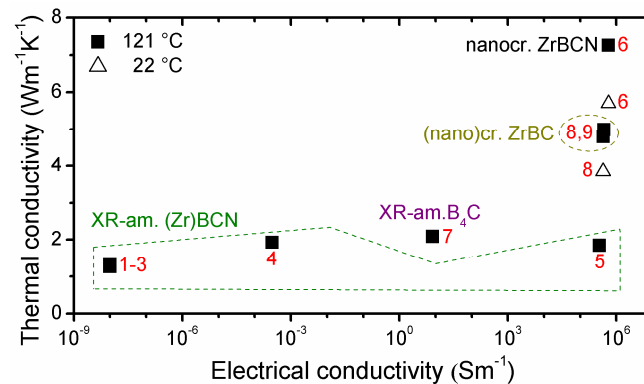
Delší network rings

Pozvolnější závislosti $\varepsilon(\lambda)$ & $n(\lambda)$, bez ostrých minim a maxim

Vybrané veličiny

mající pro amorph. mat. jiné typické hodnoty než pro kryst.

Příklad k výše uvedenému:
vyšší elektrická vodivost a tepelná vodivost (a veličiny na ní závislé - thermal diffusivity a effusivity) pro nanokrystalické (Zr)BC(N) oproti amorfnímu (Zr)BC(N)



[J. Houska et al., Ceram. Int. 42, 4361 (2016)]

Vybrané veličiny

jejichž studium je u amorph. mat. komplexnější než u kryst.

Samotná struktura (souřadnice atomů) představující "typické" lokální energetické minimum (role počítačových simulací)

Vazebné statistiky ukazující které prvky se spolu váží a které nikoliv (jak uvedeno výše: obvykle velmi odlišné od statistik, které bychom získali náhodným rozmístěním atomů v buňce)

Charakteristiky jednotlivých vazeb - délka, násobnost (jednoduché \times dvojné \times trojné), ionicita

Počet valenčních elektronů které se neúčastní vazeb, ale tvoří volné elektronové páry (a identifikace prvků u kterých je tvoří)

Koordinační čísla (vzhledem k nenulovým nábojům obecně neplynou jen z počtu valenčních elektronů a násobnosti vazeb)

Vybrané veličiny

jejichž studium je u amorph. mat. komplexnější než u kryst.

(pokračování)

Případná segregace (z amorfности nutně neplyne že je materiál zcela homogenní)

Tepelná stabilita, závislost výše zmíněné segregace na teplotě

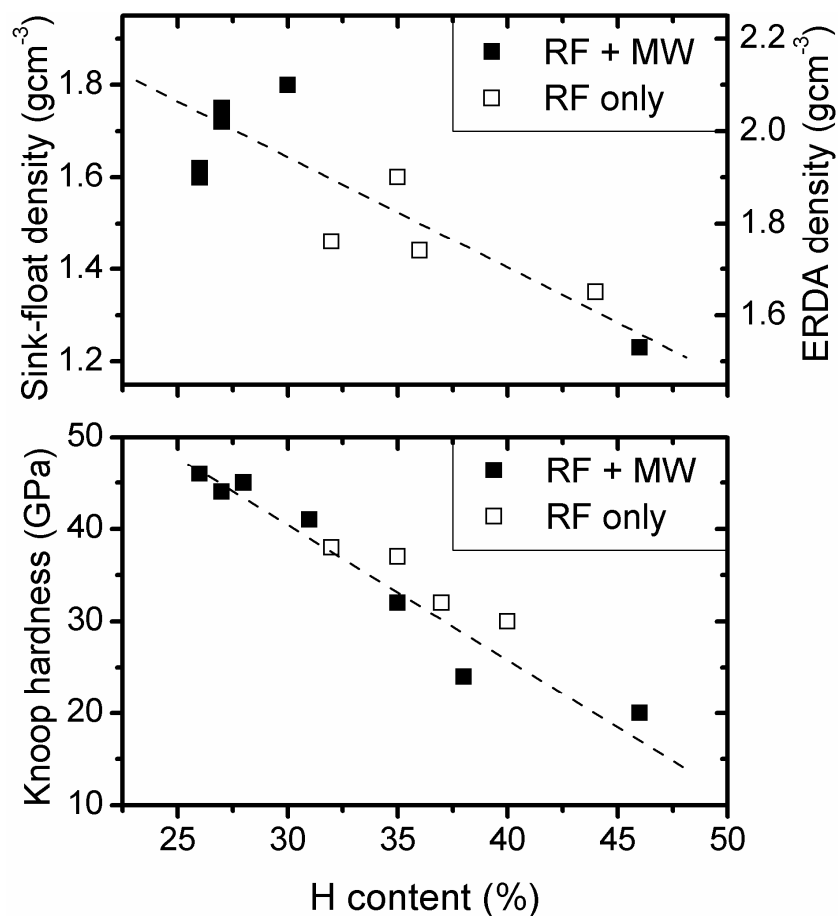
Elektronová struktura, konkrétně na jakých atomech / na atomech jakého prvku je stav lokalizován (to nás zajímá i u krystalů, ale u amorfních materiálů je to méně intuitivní)

Elektronová struktura, konkrétně jak (na kolika atomech) je stav lokalizován (v ideálním krystalu je jich nekonečně mnoho)

níže následují konkrétní příklady k atomární struktuře amorfních materiálů (příklady k jejich elektronové struktuře viz výše, zejména kapitola 7)

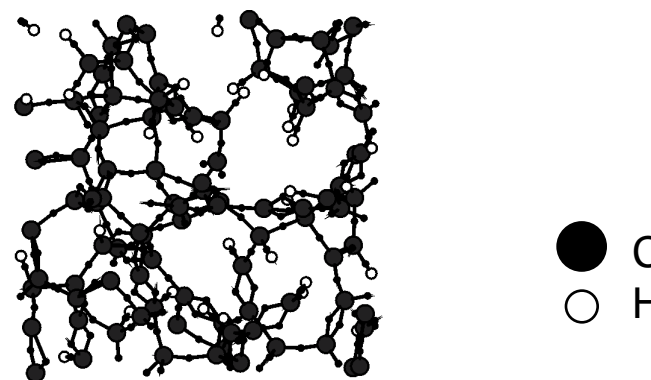
Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



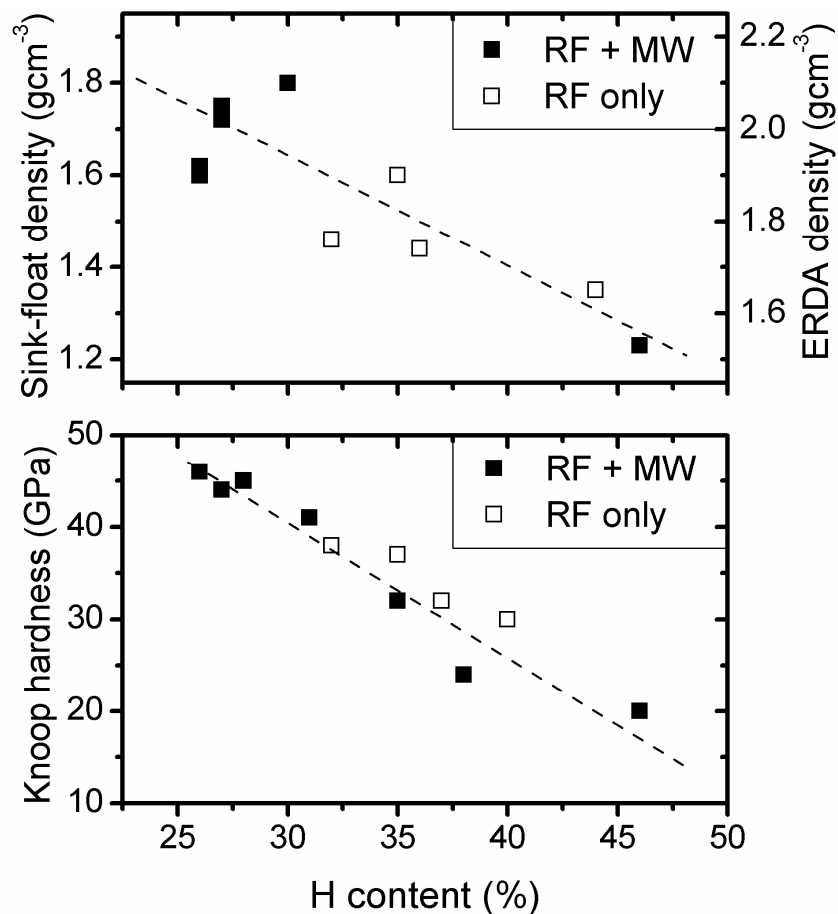
Sledované veličiny

- Koordinační čísla uhlíkových atomů
- Řád vazeb, tj. poměry C-C / C=C / C≡C

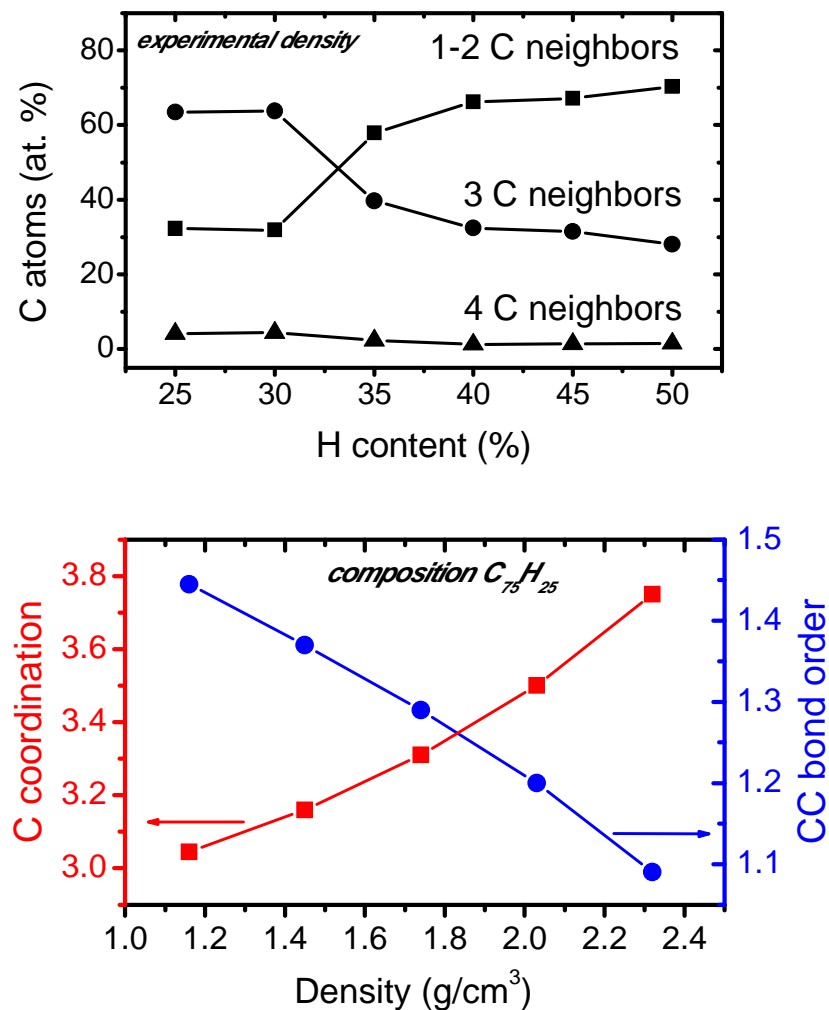


Vazebné statistiky - příklad 1 (a-C:H)

Experiment



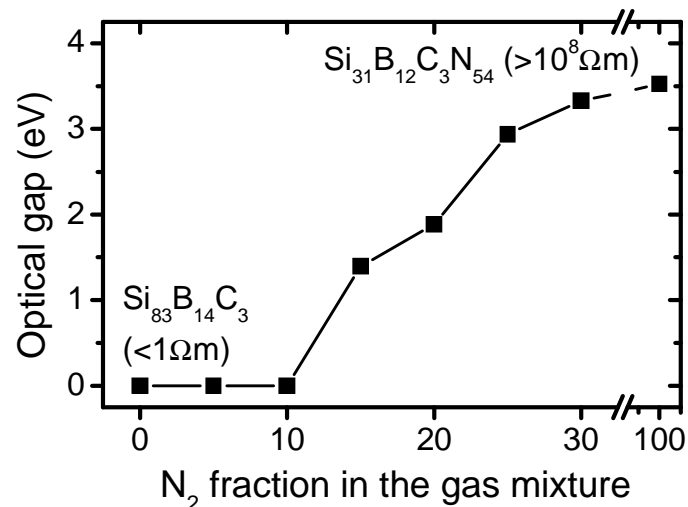
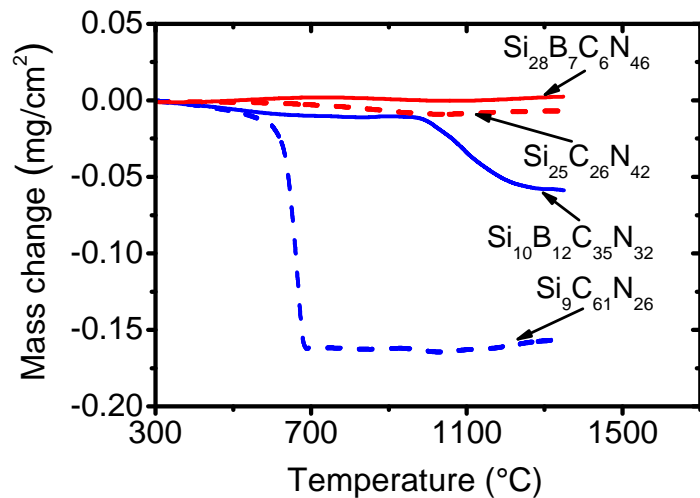
Simulace



[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



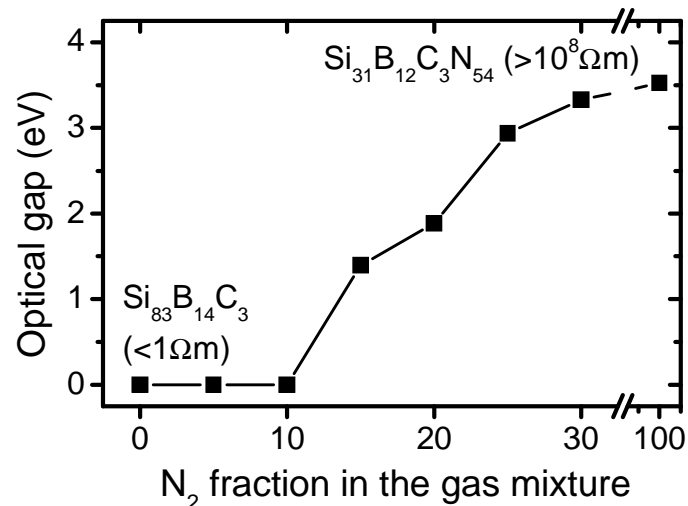
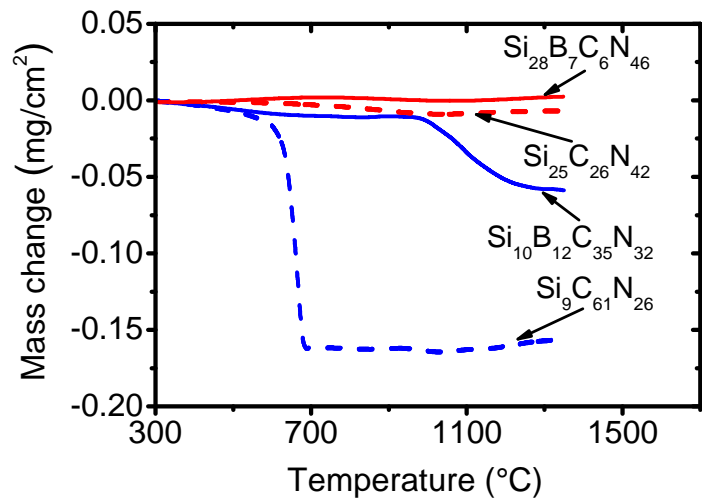
Sledované veličiny

(ty specifické pro
multiprvkové materiály)

- Vazebné preference jednotlivých prvků
- Segregace prvků nebo binárních/ternárních složek v kvaternárním materiálu

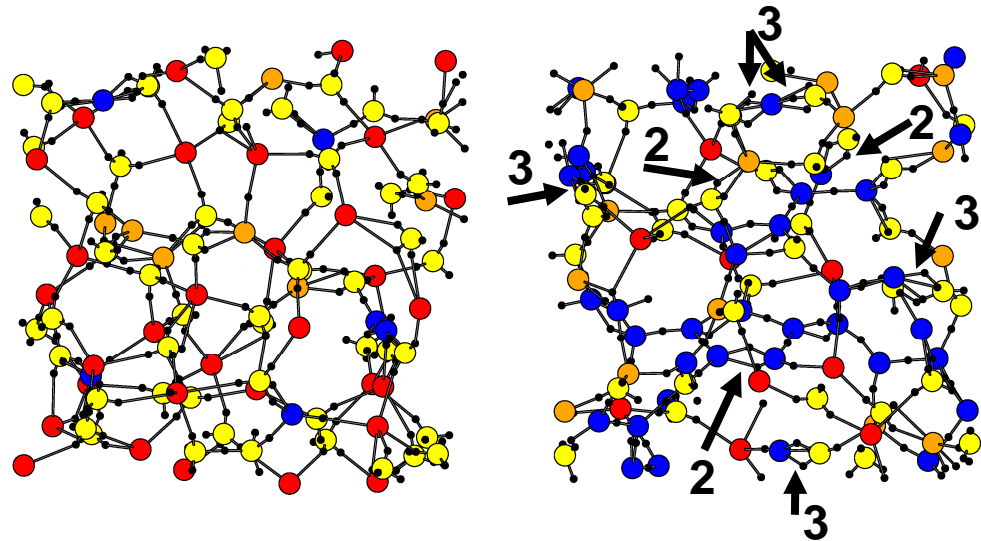
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



Simulace (vliv poměru Si/C)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah Si
jednoduché vazby Si-N
⇒ vysoká koordinace

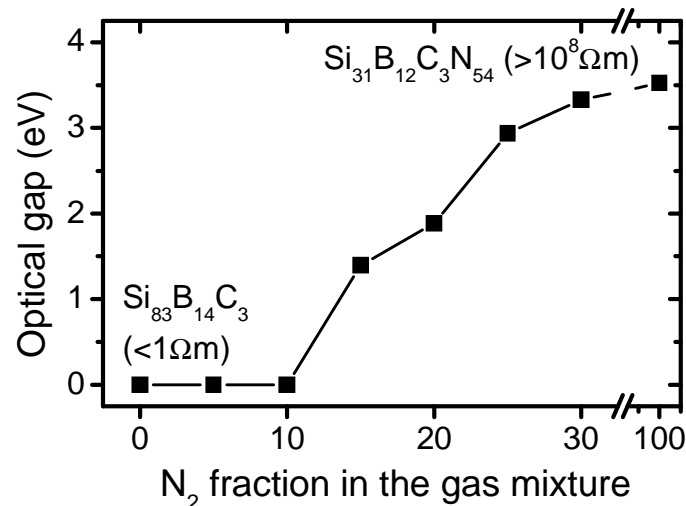
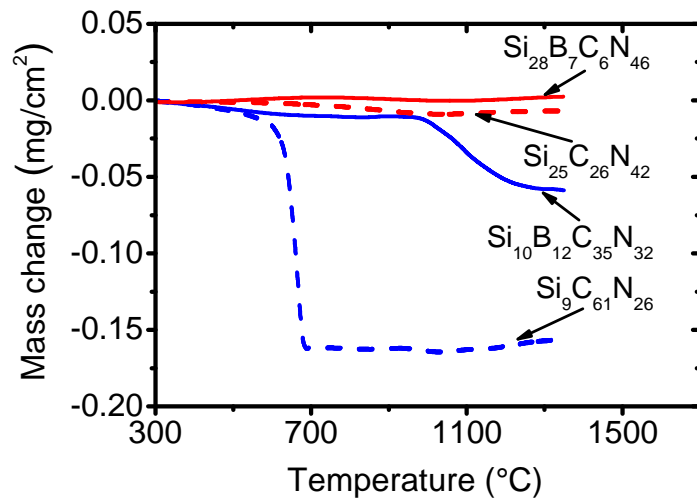
(průhlednost, tepelná
stabilita, tvrdost)

Vysoký obsah C
dvojně C=N, C=C a
B=N, a trojně C≡N
⇒ nízká koordinace
(elektrická vodivost,
nízké tření)

[J. Houska et al., J. Vac. Sci. Technol. A. 25, 1411 (2007)]

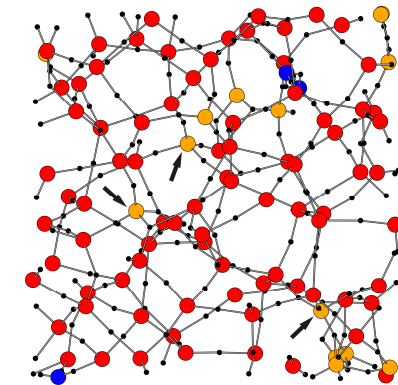
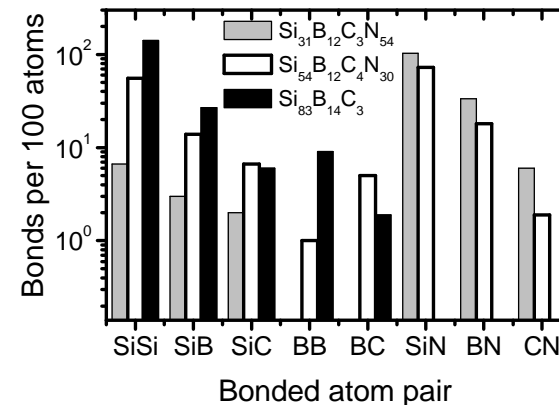
Vazebné statistiky - př. 2 (SiBCN)

Experiment



Simulace (vliv obsahu N)

Si: ● B: ● C: ● N: ●



Vysoký obsah N

- homogenní síť
- vysoká afinita B k N
- heteropolární vazby ⇒ široký zakázaný pás

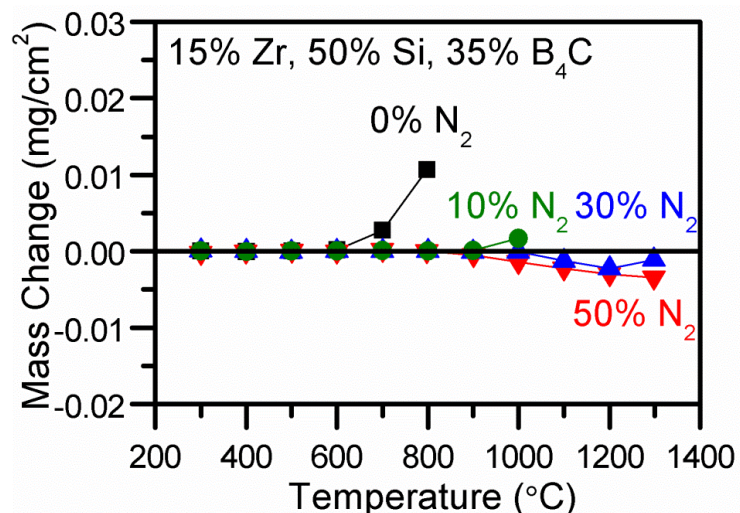
žádný N (SiBC)

- segregace zón bohatých na B (viz BB vazby!)
- koordinace 4 (ne 3) atomů B v a-Si

[V. Petrman, J. Houska et al., Acta Mater. 59, 2341 (2011)]

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



Sledované veličiny

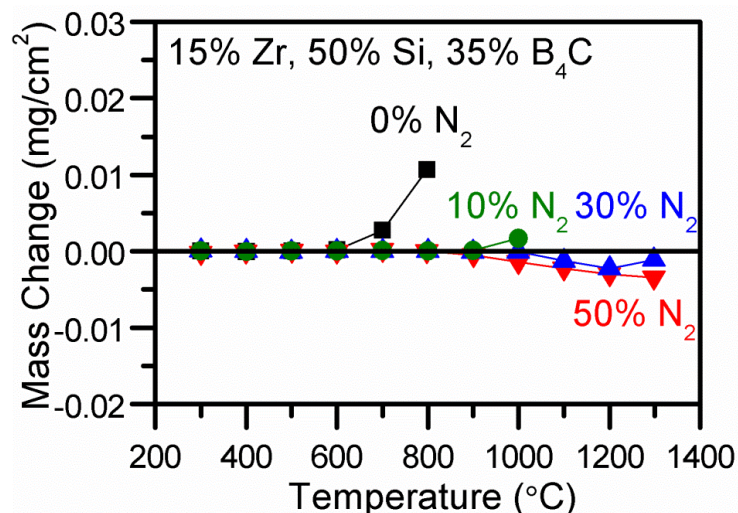
(ty specifické pro
přechodové kovy)

- Příspěvek kovových (ne kovalentních) vazeb

- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost

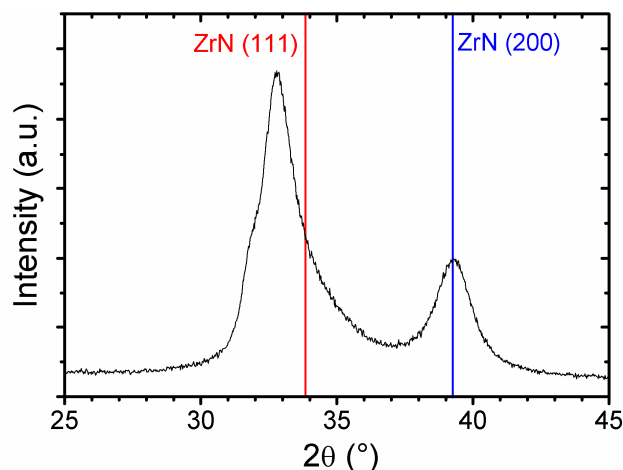
Simulace

material	metallic bonds		WFs spread (Å)	resistivity (Ωm)
	no Zr	all		
Zr ₈ B ₃₅ C ₈ N ₄₉	0	3	1.76	1.2 x 10 ⁶
Zr ₁₅ B ₅₀ C ₁₃ N ₂₂	8	28	2.11	2.9 x 10 ⁻⁶
Zr ₂₄ B ₂₁ C ₆ N ₄₉	0	15	1.97	8.5 x 10 ³
Zr ₄₀ B ₃₂ C ₈ N ₂₀	0	53	2.57	1.7 x 10 ⁻⁶

- **Kovové vazby**
 - většinou zahrnují Zr
 - jejich obsah však záleží na obsahu N, ne Zr
- **Indikátor pohyblivosti elektronů:** velikost prostoru který zaujímají (kde mají vysokou pravděpodobnost výskytu): WFs spread

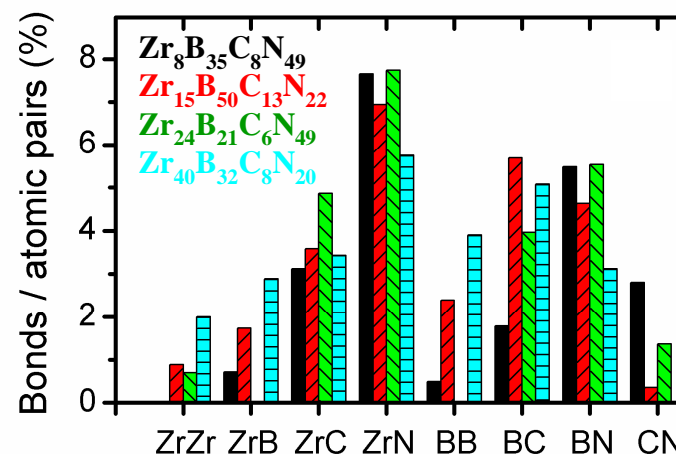
Vazebné statistiky - př. 3 (ZrSiBCN)

Experiment



- Porovnání s SiBCN: vysokoteplotní stabilita převážně zachována, lepší elektrická vodivost
- Tvrdost
 - při nízkém obsahu Zr: do 27 GPa
 - při vysokém obsahu Zr: 37 GPa

Simulace



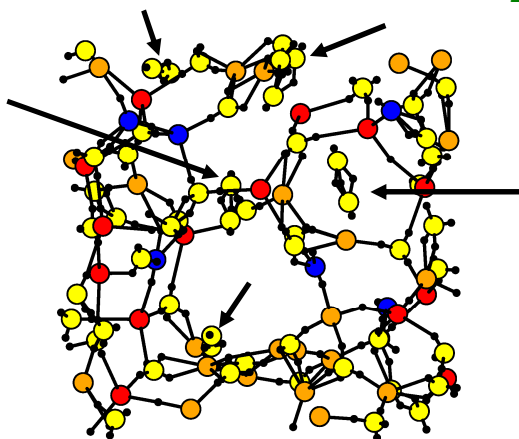
- Užitečné kritérium: poměr skutečného počtu vazeb a počtu vytvořitelných vazeb (dvojic atomů)
- Silná preference tvořit vazby Zr-N
 - ⇓
- Při vysokém obsahu Zr (40%): tvrdý nanokompozit obsahující (200) ZrN a (111) ZrBN

Speciální případ 1: N₂ molekuly

Vznik N₂ molekul během zchlazování je podpořen tím, že trojné vazby N≡N jsou stabilní už za teplot kdy je zbytek materiálu ještě roztaven

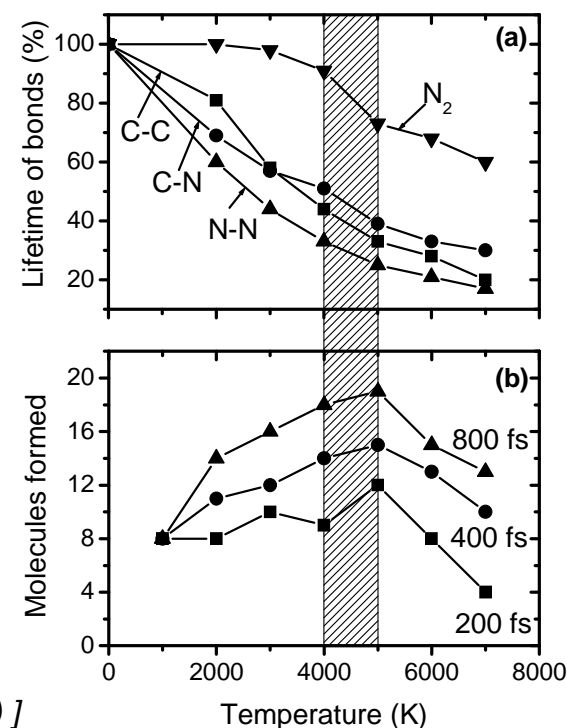
Experimentálně N₂ nepozorovány - utečou do atmosféry, ale to při simulaci nemohou (periodické okrajové podmínky)

V situaci kdy je jev kvantitativně významný (vysoký obsah N, nízká hustota) je proto třeba simulaci začít s přebytkem N, a N₂ manuálně vyndavat



[J. Houska et al., Phys. Rev. B 72, 054204 (2005)]

doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

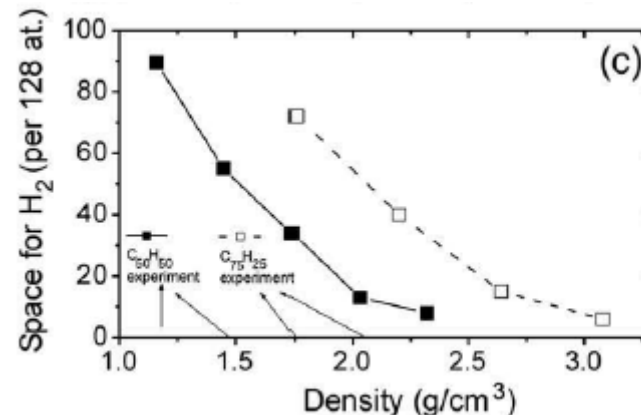


Speciální případ 2: H₂ molekuly

Vznik H₂ molekul během zchlazování není příliš intenzivní (na rozdíl od N₂)

H₂ molekuly však mohou přiletět z plazmatu a v materiálu zůstat ("unbonded hydrogen") - pórů kam se malé H₂ molekuly vejdou je tam (v širokém rozsahu exp. hustot) dostatek

- Možnost zahrnout je do simulace (přítomny od začátku zchlazování)
- Možnost analyzovat (po skončení simulace) objem pórů kam se potenciálně vejdou



[J. Houska et al., Surf. Coat. Technol. 203, 3770 (2009)]

Speciální případ 3: inertní Ar

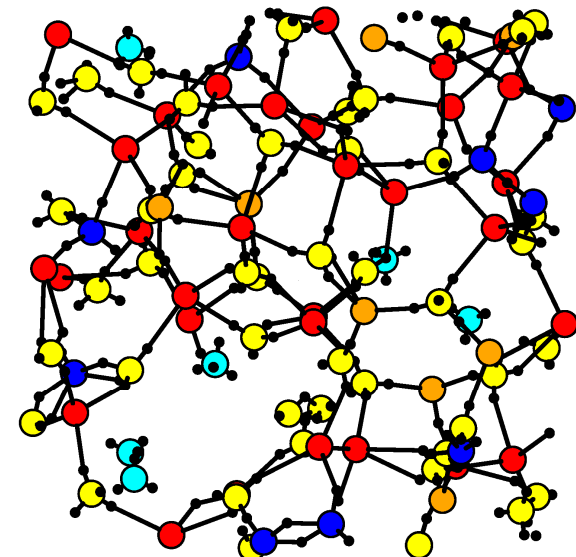
H₂ (nebo He) se vejdou do malých pórů které v materiálu tak jako tak jsou, zbytek struktury proto moc neovlivní.

Velké implantované atomy Ar sedí ve velkých pórech, vytvořených kvůli nim. Zbytek struktury proto mohou ovlivnit.

Vysoký obsah Ar \Rightarrow homogenní struktura

Nízký obsah Ar \Rightarrow zóny blízko a daleko od Ar \Rightarrow větší vliv

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snazší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí kterou by jinak způsobil implantovaný Ar)

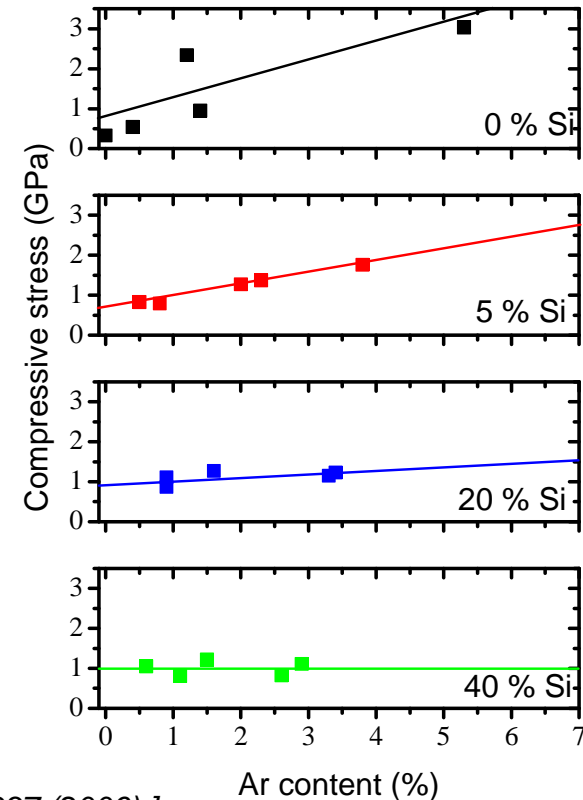
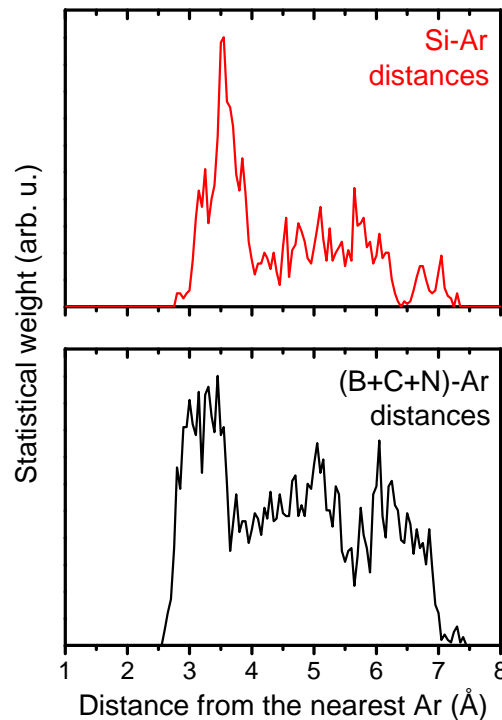
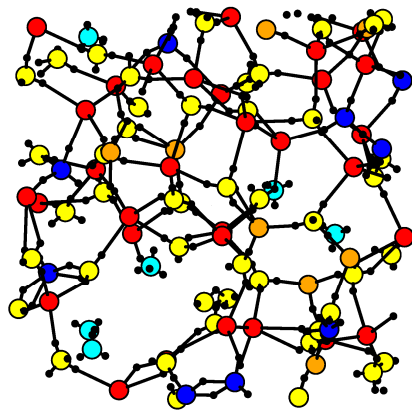


[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

Speciální případ 3: inertní Ar

Konkrétně u SiBCN: vznik zón bohatých na Si kolem Ar (obklopení velkých pórů delšími a flexibilnějšími vazbami je snazší \Rightarrow snížení té části kompresního pnutí, kterou by jinak způsobil implantovaný Ar)

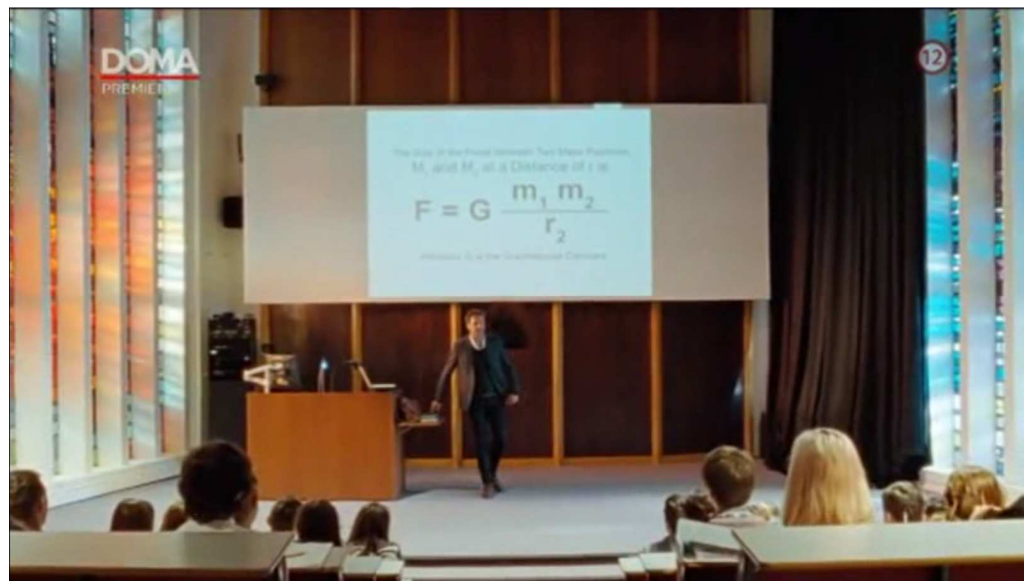


[J. Houska et al., J. Phys.: Condens. Matter 18, 2337 (2006)]

doc. Jiří Houška (KFY FAV ZČU)

Konec

Snad tam nebylo příliš podobných překlepů ...



screenshot z romantického filmu podle Rosamunde Pilcherové Síla lásky: hlavní hrdina (profesor fyziky) prezentuje novou verzi gravitačního zákona

Poděkování (především zdroje některých obrázků)

- přednášky kolegů, zejména (abecedně) B. Buckley, B. Gonul, A. Hirohata, P. Hofmann, J. Hu, P. Martin, B.K. Nikolic, P. Novák, J. Slavík
- zdroje (dalších) zcela rutinních obrázků (common knowledge dostupná na internetu na mnoha různých místech) pro přehlednost citovány nejsou; často wikipedie
- zdroje obrázků které nejsou obecně známy (zejména originální vědecké výsledky z článků) citovány přímo v textu

Zkouška



Zkouška

Větší počet stručných otázek, jen pro ilustraci:

- Jak vypadají primitive unit cells grafitu a h-BN, a proč se liší?
- Proč na tlusté vrstvě v praxi nepozorujeme interferenci?
- Jak se liší a kdy nastávají spinodální rozpad a binodální rozpad?
- Proč jsou některé uhlíkové nanotrubky vodivé a některé polovodivé?

Není třeba učit se nazpaměť dlouhé neintuitivní rovnice

(např. je dobré vědět že byly uvedeny disperzní vztahy použitelné pro materiály se zakázaným pásem - Tauc-Lorentz a Cody-Lorentz, ale není nutné je umět napsat)

Otázky z oblasti simulací (zejména kapitola 4 a 8) budou zastoupeny jen v malé míře (počkají na zkoušku z MPPL)

Z věcného hlediska je žádoucí vycházet z aktuální verze této prezentace, ale z hlediska složení zkoušky stačí i verze platná na začátku semestru